

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf- M'Sila
Département de Chimie

Mémoire de Magister

Présenté par

BOUDJEMAA SOUFIANE

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Chimie

Option

Chimie Organique

Thème

**Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère(PEBD)-
Montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement**

Soutenu Publiquement le:.../.../....., Devant le Jury:

Président: Dr.A.Merrouche

Encadreur: Dr.B.Djllouli

Examineur: Dr.D.Ouali

Dr.M.Bounekhal

B.Zidelkheir

Maître de Conférence

Professeur

Maître de Conférence

Maître de Conférence

M.A.C.C

U.M.B M'Sila

U.F.A Sétif

U.M.B M'Sila

U.F.A Sétif

U.M.B M'Sila

ملخص

يتركز موضوع هذا البحث على تحضير وتشخيص مادة جديدة معدنية-عضوية انطلاقا من المونتموريونيت كطين المتحصل عليه محليا من منجم حمام بوغرة الذي يقع في الشمال الغربي الجزائري، اما المادة الثانية فهي بولي اثيلين منخفض الكثافة (PEBD) الذي ينتج من طرف المركب-ENIP- سكيكدة (سونطراك) وذلك حشو البوليمر في الحالة الذاتية بين صفائح المونتموريونيت المغير عضويا بواسطة اكتديسيل امونيوم $-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{NH}_3^+$. تعتبر طريقة استعمال البوليمر في الحالة الذاتية الاكثر تطبيقا في الميدان الصناعي في الوقت الحالي لما تكتسبه من نتائج جيدة، حيث تحصلنا على بنية متفرعة جزئيا للمادة الاخيرة.

Abstract

The studie which we are dealing with in this modest memory is a synthesis and characterisation of new emergent materials based on nanocomposites polymer, low density polyethylene/montmorillonite of Maghnia by intercalation methode of melted polymer. It consisted consequently to start research studies about the possibility of using and amounting a local mineral mterial extracted form ouestern algerian mines (Maghnia) and a polymer, a low density polyethylene (LDPE) produced ENIP- Skikda company (Sontrach).

Synthesis of nanocomposites through melted state an method which is nowadays. Results are very interessant, we expect having partial exfolied structure

Résumé

Le travail que nous venons d'exposer dans ce modeste mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux émergents à base de nanocomposites polymères polyéthylène basse densité/montmorillonite de Maghnia par la méthode de l'intercalation du polymère fondu. Il s'agit on fait d'entamer des études de recherche sur la possibilité d'utiliser et de valoriser à la fois un matériau minéral local provenant des gisement de l'ouest Algérien (Maghnia) et un polymère, le polyéthylène basse densité (PEBD) produit par l'entreprise ENIP-Skikda (Sonatrach).

La synthèse des nanocomposites via l'état fondu, une méthode industrielle qui est une technique assez répandue actuellement. Les résultats sont forts intéressants et on a pu avoir des structures partiellement exfoliées.

DEDICACES

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents.

Mes sœurs et mes frères qui m'ont encouragé.

Avant propos

Nous remercions Dieu qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans :

- 1-Laboratoire de recherche et de contrôle de qualité de l'ENIP de Skikda(Sonatrach)
- 2-Laboratoire de l'unité calandrage de Sétif (ENPC), Sonatrach.
- 3-Laboratoire de génie des procédés et de recherche, Université de M'sila.
- 4-laboratoire de recherche de sonatrach, Boumerdèche (CRD).

Je tiens, avant tout, à exprimer ma plus vive reconnaissance et remerciement au professeur Brahim Dellouli, directeur de laboratoire de génie des procédés à l'institut de chimie industrielle de l'Université Ferhat Abbas Sétif, d'avoir dirigé ce travail, me permettant ainsi d'avoir un premier contact avec le monde de la recherche.

Que monsieur Zidelkheir Belkacem Trouve ici mes remerciements, pour sa contribution quotidienne à une codirection de ce travail au sein du laboratoire d'analyse de l'université de M'sila.

Je remercie le docteur Merrouche Abdallah, ayant présidé le jury de ce mémoire.

Je remercie les docteurs Ouali Dehimi et Bounekhel Mahmoud pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les examinateurs de ce mémoire.

Aussi je tiens à remercier :

- Les techniciens et ingénieurs du laboratoire de l'unité de calandrage de Sétif (ENPC).
- Les techniciens et ingénieurs du laboratoire de recherche et de contrôle de qualité de l'ENIP de Skikda(Sonatrach).
- M^r Harrada chef service de l'unité de calandrage.
- M^r Sadek chef service du Laboratoire de recherche et de contrôle de qualité de l'ENIP de Skikda(Sonatrach).
- Les enseignants : A. Melouki, L. Teli, C. Moukrani et B. Ben yahia, pour leurs encouragements et conseils qu'ils m'ont apportés
- Les deux étudiants de magister El abri et Hamza, pour leur aide et encouragement durant mes études.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
<u>Chapitre I : Généralités sur les argiles et la montmorillonite de maghnia</u>	
I.1 –Historique	3
I.2-Généralités et classification	3
I.3 -Structure de la montmorillonite	4
I.3.1-Théories de la structure de la montmorillonite.....	4
a) Structure selon Hofmann, Enel et Wilm.....	4
b) Hypothèse d’Edelman-Favejee.....	5
I.3.2-Microstructure de la montmorillonite.....	5
I.3.2-Microstructure de la montmorillonite	
I.3.4-Composition chimique de quelques bentonites	
I.3.5- Formule chimique de la montmorillonite.....	7
I.4-Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite	7
I.4.1 – Introduction.....	7
I.4.2-Processus général d’échange cationique de la montmorillonite avec les différents électrophiles.....	8
I.4.3-Greffagedelamontmorillonite par des agents modificateurs organophiles.....	9
a) Définition de l’agent modificateur.....	9
b) Les acides aminés	10
c) Les amines alkyles.....	10
d) Silanes.....	11
e) Autres	11
I.5-Capacité d’hydratation	11
I.6-Aptitude au gonflement	12
I.7- Formation de tamis moléculaires	12
I.8- Propriétés des smectites	13
I.9- Caractérisations physico-chimiques des montmorillonites	13
I.9.1- Comportement thermique de la montmorillonite	13
a) Analyse thermique différentielle.....	13
b) Analyse thermogravimétrique.....	14
I.9.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	15
I.9.3- Diffraction des rayons X.....	16
I.10-Conclusion.....	18
<u>CAPITREII : Synthèse bibliographique sur les nanocomposites polymère/argile</u>	
II.1-Introduction	19
II.2-Méthode de modification des phyllosilicates	20
II.2.1-Echange cationique.....	20

II.2.1.1-Influence du type d'ion alkylammonium.....	20
II.2.1.2-Arrangement des ions alkylammonium entre les feuillets.....	20
II.2.1.3-Influence de la structure hôte et du cation compensateur	21
II.2.2-Greffage d'organosilanes	21
II.2.3-Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères	22
III.3-Elaboration des nanocomposites polymère/montmorillonite organophile.....	22
III.3.1-Polymérisation In situ par intercalation de monomère.....	22
III.3.1.1-Nanocomposite à matrice thermoplastique.....	22
III.3.1.2-Nanocomposite à matrice thermodurcissable.....	23
III.3.2-Intercalation de polymère fondu.....	24
II.4-Structures et propriétés des nanocomposites polymère/montmorillonite organophile.....	25
II.4.1-Influence de la montmorillonite sur la cristallisation du nanocomposite.....	25
II.4.2-Influence sur la température de transition vitreuse.....	26
II.4.3-Propriétés thermique	27
II.4.4-Propriétés mécaniques.....	28
II.4.4.1-Nanocomposites à matrice thermoplastique.....	28
• Rigidité.....	28
• Résistance à la rupture.....	29
II.4.4.2-Nanocomposites à matrice réticulée.....	30
• Rigidité.....	30
• Résistance à rupture.....	30
II.5-Conclusion	30

CHAPITRE.III: Conditions opératoires de synthèse de nanocomposites PEBD/ OMMT

III.1-Introduction.....	30
III.2-Préparation de l'organophile montmorillonite	30
III.3-Propriétés et Caractéristiques du polyéthylène basse densité (PEBD).....	30
III.4-Préparation de nanocomposites polyéthylène basse densité / Octadecylammonium montmorillonite (PEBD/OMMT).....	32
III.5-Les techniques de caractérisations des matériaux préparés.....	32
III.5.1- La diffraction des rayons X	32
a) Principe.....	32
b) Appareillage.....	32
c) Mode opératoire.....	33
III.5.2-Analyse thermogravimétrique.....	34
a)Principe.....	34
b) Appareillage.....	34
III.5.3-Analyse calorimétrique.....	34
a) Principe.....	34
b)Mode Opératoire.....	34
III.5.4- Analyse par Infra-rouge à transformé de Fourier(IRTF).....	35
a)Principe.....	35
b) Préparation de l'échantillon	35
c) Appareillage.....	35

III.5.5-Teste de résistance à la rupture.....	35
III.6-Conclusion.....	36

CAPITRE.IV: Résultats et Discussion

IV.1-Caractérisation de la montmorillonite sodique (MMT-Na).....	37
IV.1.1-Analyse par diffraction des rayons X.....	37
a) Résultats	37
b) Interprétation.....	38
IV.1.2- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	38
a) Résultats.....	38
b) Interprétation.....	39
IV.1.3-Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	39
a) Résultats.....	39
b) Interprétation.....	40
IV.2- Caractérisation de l’octadécylammonium montmorillonite (OMMT).....	40
IV.2.1-Analyse par diffraction des rayons.....	40
a) Résultats.....	40
b)Interprétation.....	41
IV.2.2-Analyse thermogravimétrique (ATG).....	43
a) Résultats.....	43
b) Interprétions.....	44
IV.2.3-Analyse calorimétrique (D.S.C).....	44
a) Résultats.....	45
b) Interprétation.....	45
IV.2.4-Analyse par l’infra -rouge à transformée de Fourier (IRTF)...	46
a) Résultats.....	46
b) Interprétations.....	48
IV.3 -Caractérisation de nanocomposites polyéthylène basse densité/ montmorillonite OctadecylAmmonium (P.E.B.D /OMMT).....	48
IV.3.1-Diffraction des rayons.....	48
a) Résultat	48
b) Interprétation.....	50
IV.3.2-Analyse thermogravimétrique.....	50
a) Résultats.....	50
b) Interprétations.....	52
IV.3.3-Analyse calorimétrique (D.S.C).....	52
a) Résultats.....	52
b) Interprétations.....	53
IV.3.4- Analyse par l’infra -rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	54
a) Résultats.....	54
b)Interprétations.....	55
IV.3.5-Resitence à la traction.....	55
a)Résultats.....	55

b)Interprétation	56
4) Conclusion.....	57

Introduction Générale

A l'heure actuelle, nous vivons dans un environnement de matière plastique puisque nous les trouvons sous forme de biens de consommation, dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Ces applications nécessitent d'associer les matrices polymères avec un ou plusieurs autres composants (fibres, renforts particuliers, argiles, polymère de nature différente,.....) pour avoir des matériaux hybrides à propriétés modifiées voire amélioration.

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née connue sous le nom « nanocomposites » à couche silicate; c'est l'incorporation de la montmorillonite (argile) dans des polymères, caractérisés par la dispersion des feuillets d'aluminosilicates de l'ordre du nanomètre. Ce qui engendre une amélioration des propriétés physico-chimiques, mécaniques et stabilité thermique du polymère, pour une très faible fraction en poids de la charge dispersée.[1]

Cette amélioration des propriétés semble être liée à la morphologie caractéristique de ces nanocomposites qui peut être séparée en deux structures : une structure intercalée et une structure exfoliée, la dernière catégorie est la plus demandée car elle présente des propriétés meilleures.[1]

Actuellement, les industriels accordent un intérêt croissant à l'application des argiles aussi bien en tant que catalyseurs de synthèse organique, que nouveau matériau (nanocomposites argile/polymère) organo-minérale, pouvant être utilisés à titre d'exemple dans les colonnes chromatographiques, pièces de rechange,...etc. L'argile la plus utilisée dans ce domaine est la montmorillonite.[2]

L'argile, dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Il a plusieurs propriétés spéciales : grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire; ce qui lui donne une capacité d'adsorption particulière, possibilité d'échange des ions interlamellaires. Ces propriétés rendent la montmorillonite apte à être utilisée comme catalyseur, comme charge pour la synthèse des nanocomposites (polymère / organophile montmorillonite). Un avantage supplémentaire de la montmorillonite , est sa présence sur différents sites du monde comme matière naturelle. Celle que nous avons utilisée dans ce travail est une montmorillonite provenant du gisement de HAMMAM BOUGHRARA, qui est située à 15 km au Nord-Est de la ville de MAGHNIA et à 3 km au Nord-Ouest du village de HAMMAM BOUGHRARA.

L'intérêt de cette étude, réside dans la synthèse et la caractérisation d'un nanocomposite polyéthylène basse densité/octadecylammonium montmorillonite (PEBD de Skikda).

Il y a deux types de préparation des nanocomposites actuellement très étudiés. La préparation des nanocomposites par polymérisation in situ du monomère intercalé, et la préparation des nanocomposites par intercalation des chaînes polymères par mise en œuvre à l'état fondu d'un mélange polymère-charge modifiée. Donc, on a utilisé la 2^{ième} méthode pour la synthèse du PEBD/OMMT (pour sa simplicité de mise en œuvre) qui est basée sur le plan de travail suivant :

Le premier et le deuxième chapitre, à caractère bibliographique ont pour but la présentation des argiles et mise en œuvre des nanocomposites, ainsi que caractérisations physico-chimiques, méthode et condition opératoire de synthèse des nanocomposites à base de montmorillonite. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant l'échange cationique entre l'alkylammonium et l'argile, l'intercalation des polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Le troisième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux où sont décrits les modes opératoires suivis et qui nous ont permis l'obtention de chaque type d'échantillon (MMT-Na, OMMT ET PEBD/OMMT) ainsi que les technique d'analyses de ces échantillons (Appareillage et conditions opératoires).

Dans le quatrième chapitre sont exposés tous les résultats obtenus par voie expérimentale, suivis de leurs interprétations respectives.

I.1 - Historique

Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (états unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète[3]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat[4].

La bentonite est un minerais friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone[4].

I.2- Généralités et classification

Le tétraèdre SiO_4 est l'unité structurale de base des aluminosilicates. Leurs enchaînements peuvent conduire, par la mise en commun des atomes d'oxygène occupant les sommets, à une structure tridimensionnelle dans laquelle, on définit des canaux et des cavités, ce sont les téchosilicates auxquelles appartiennent les zéolithes. Le remplacement fréquent de Si^{IV} par Al^{III} crée un déficit de charge, compensé par la présentation de cations.

Les tétraèdres SiO_4 peuvent aussi s'enchaîner selon un arrangement bidimensionnel. La base des tétraèdres repose sur un plan, leur sommet disponible pointant toujours du même côté de ce plan, d'autre part il existe des couches octaédriques dans lesquelles un atome d'aluminium est entouré de six atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles, figure I.1

La composition de ces deux types de couches conduit alors à la structure bidimensionnelle des phyllosilicates, constituée de feuillets parallèles superposés. Les argiles se définissent comme des phyllosilicates dont les particules ont généralement des dimensions inférieures à 2 μm et ayant un comportement particulier avec l'eau [5].

Figure (I.1): Structure cristallographique de la montmorillonite[7].

Le type d'empilement, le nombre de couches siliciques ou aluminiques dans le feuillet élémentaire ainsi que le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique, peuvent conduire à une classification de ces composés[6].

Ainsi, on peut distinguer trois types de phyllosilicates notés :

- a)** Type (1 :1) feuillet de 7,2 Å d'épaisseur résultant de la superposition d'une couche octaédrique AlO_6 et d'une couche tétraédrique SiO_4 .
- b)** Type (2:1) Feuillet de 9.5 Å d'épaisseur dans lequel deux couches SiO_4 enserrant une couche octaédrique de AlO_6 .
- c)** Type (2:1:1) Feuillet de 3,14 Å d'épaisseur dans lequel une entité de type (2 :1) est liée à une couche octaédrique.

- Certains atomes de rayon ionique et de valence proches du silicium (Si) et aluminium (Al), souvent présents dans les milieux naturels de synthèse, se sont substitués en proportions variables lors de l'élaboration hydrothermale de ces matériaux. Dans la couche octaédrique, le centre du motif peut être occupé par Fe^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} ,etc [3].

I.3 -Structure de la montmorillonite

I.3.1-Théories de la structure de la montmorillonite

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann, Endelet Wilm [7], revue par Maegdefrau Hofmann [8], Marshall [9], Hendrickes [10].

a) Structure selon Hofmann, Enel et Wilm

la montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couches octaédrique placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique[7].

Le cristal anhydre présente une épaisseur de l'ordre de 9.6 Å°. Sa structure dérive de la pyrophyllite.

b) Hypothèse d'Edelman-Favejee

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [11] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut en suite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient par conséquent, une couche externe de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide[12].

Cette considération ci dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazo méthane [12], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau [11]. Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement[11].

I.3.2-Microstructure de la montmorillonite

Généralement cinq à dix lamelles (feuillet) sont associées par des ions (K^{+1} , Na^{+1} , Ca^{+2}) de la couche intercalaire pour former les particules primaires, qu'à leur tour forment des agrégats[13].

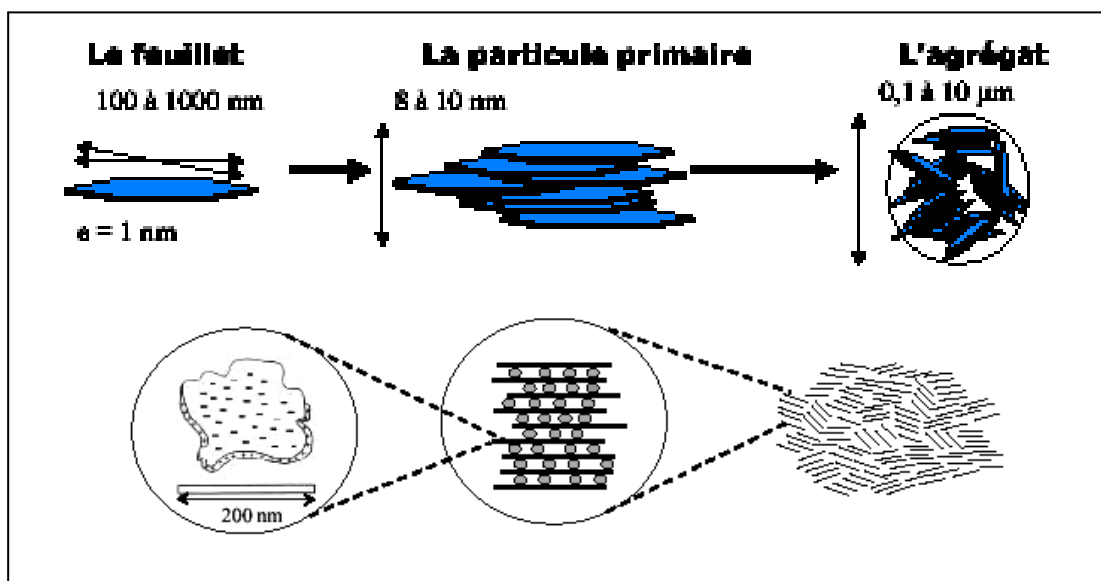


Figure.1.2: Microstructure de la montmorillonite, selon lepluart [14].

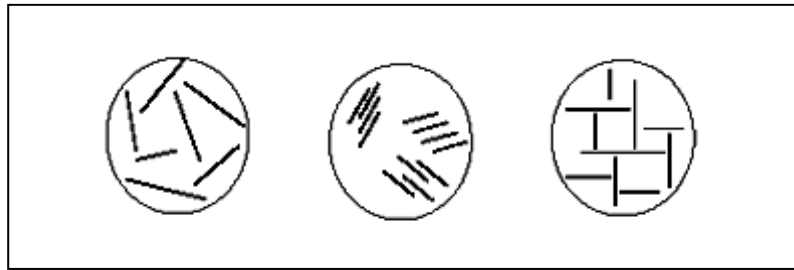


Figure.I.3: Différentes formes pour les lamelles (Feuillets) dans les argiles, selon lepluart [14].

I.3.4-Composition chimique de quelques bentonites

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral. Le reste ce sont des impuretés à titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.1 l'analyse de quelques bentonites, alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau.I.1: Composition chimique de quelques bentonites [15].

Proportions(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ(%)
Echantillons												
Wyoming (USA)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04	100.37
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.53	0.25	–	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72	100.52
Maghnia (Algérie)	51.52	19.03	1.98	–	–	0.16	3.08	–	1.17	0.36	23.20	99.86
Bearsted (UK)	48.21	15.87	6.48	1.32	0.21	2.45	2.18	–	0.12	0.57	22.69	100.10

→

↓

Tableau.I.2: Taux d'impuretés en (%) [15].

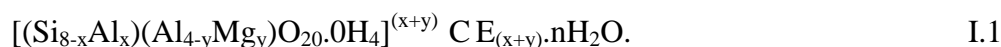
Nature → Echantillons	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Fedspath	Illite	Total
Wyoming (USA)	8.5	2.0	–	8.4	–	18.9*
Almeria (Espagne)	2.0	5.0	–	5.0	–	12.0*
Maghnia (Algérie)	10.0	–	0.5	1.0	2.5	16**
Bearsted (UK)	4.0	–	–	0.2	–	4.2*

*Données incomplètes (partielles).

**Données totales.

I.3.5- Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire.



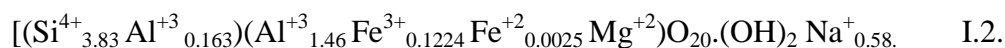
$[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}\cdot 0\text{H}_4]$: Macroanion qui compose le feuillet.

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

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

CE(x,y): Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire[16].

Exemple: Formule chimique de la montmorillonite échangée de Hamam Boughrara.



I.4-Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite

I.4.1 – Introduction

Les substitutions dans les feuillets, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, aux qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative [17]. Celle-ci est compensée par la présence à la surface des feuilles de cation alcalins ou alcalino-terreux, figure I.4. Une des méthodes de détermination de la

capacité d'échange cationique [3, 5] est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$C.E.C = C.V/W.F \text{ (meq/100g)} \quad I.1.$$

- C : concentration en NH_3 (mol/l).
- V : volume d'eau (ml).
- W : masse de l'échantillon (mg).
- F: facteur de conversion.
- C.E.C : capacité d'échange cationique.

L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique de certains minéraux argileux s'établit selon Abelouahab, 1987, [18].

Montmorillonite	60à160 meq /100g.
Illite	20à 40 meq /100g.
kaolinite	3à 15 meq /100g
attapulgite	25à 30 meq /100g

I.4.2-Processus général d'échange cationique de la montmorillonite

avec les différents électrophiles

La montmorillonite et sa capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , et NH^+ . En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile(X^+) et ceux de l'électrolyte (Y^+).



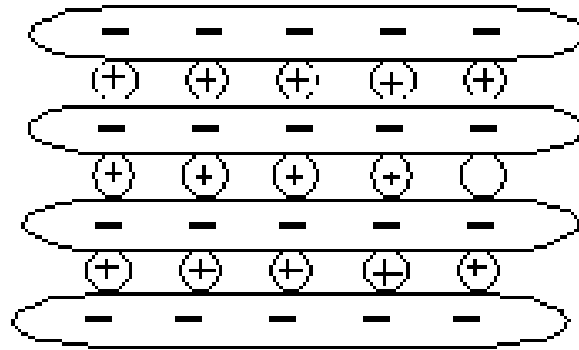


Figure.I.4: Représentation de la structure lamellaire de la montmorillonite avec les cations hydratés interlamellaires, selon Giannelis [19].

I.4.3-Greffage de la montmorillonite par des agents modificateurs

organophiles

a) Définition de l'agent modificateur

L'argile dispersée dans un polymère est comme l'essai pour mélanger l'huile avec de l'eau, nous avons vu que l'huile ne disperse pas bien dans l'eau excepté si nous employons un détergent, le rôle d'un agent modifiant est semblable à celui d'un détergent , C'est une molécule constituée d'une fonction hydrophile (qui aime les médias polaires comme l'eau ou l'argile) et une fonction organophile (qui aime les molécules organiques comme le pétrole ou le polymère), dans le cas du détergent, ceci laisse disperser l'huile dans l'eau. Dans notre cas, il nous permet de disperser l'argile dans un polymère, et le deuxième rôle de l'agent modifiant est d'augmenter la distance interfoliaire de la montmorillonite qui facilite l'intercalation du polymère entre les feuillets de l'argile.

Les premiers agents modifiants utilisés dans la synthèse des nanocomposites (hybrides du polyamide 6-clay) étaient les acides aminés, nombreux d'autres genres d'agents modifiants ont été employés dans la synthèse des nanocomposites, les plus utilisés sont des ions d'alkylammonium parce qu'ils peuvent être échangés facilement avec les ions situés entre les couches de l'argile. Des silanes ont été employés en raison de leur capacité de réagir avec les groupes d'hydroxyle situés probablement sur la surface et aux bords des couches d'argiles[19].

b) Les acides aminés

Les acides aminés sont des molécules qui se composent d'un groupe d'amine de base ($-NH_2$) et d'un groupe carboxylique acide ($-COOH$). Dans un milieu acide, un proton est transféré à partir de groupe $-COOH$ à l'intramoléculaire, du groupe NH_2 , un échange cationique est alors possible entre NH_3^+ fonction formé et un cation (Na^+ , K^+ ,) intercalé entre les couches d'argile devenant organophilique.

Un éventail des acides aminés alkyl ($^+H_3N - (CH_2)_n - COOH$) a été intercalé entre les couches de montmorillonite [20]. Ils ont été employés avec succès dans la synthèse des hybrides du polyamide 6-argile parce que leur fonction acide a la capacité de polymériser avec le caprolactame intercalé entre les couches d'argiles[21].

c) Les amines alkyles

Des montmorillonites échangées avec les ions longue chaîne d'alkylammonium peuvent être dispersées dans les liquides organiques polaires formant des structures de gel avec le contenu liquide. Ces propriétés étaient découvertes d'abord par Jordan [22] et récapitulées plus tard par WEISS [23]. Les ions d'alkylammonium peuvent être intercalés facilement entre les couches d'argiles et offrent une bonne alternative aux acides aminés pour la synthèse des nanocomposites. Les ions les plus largement répandus d'alkylammonium primaires mises dans un milieu acide pour protonation de la fonction amine, leur formule de base est : $CH_3-(CH_2)_n-N_3H^+$, où n est entre 1 et 18. Il est intéressant de noter que la longueur des ions d'alkylammonium a une grande influence sur la structure résultante des nanocomposites[23].

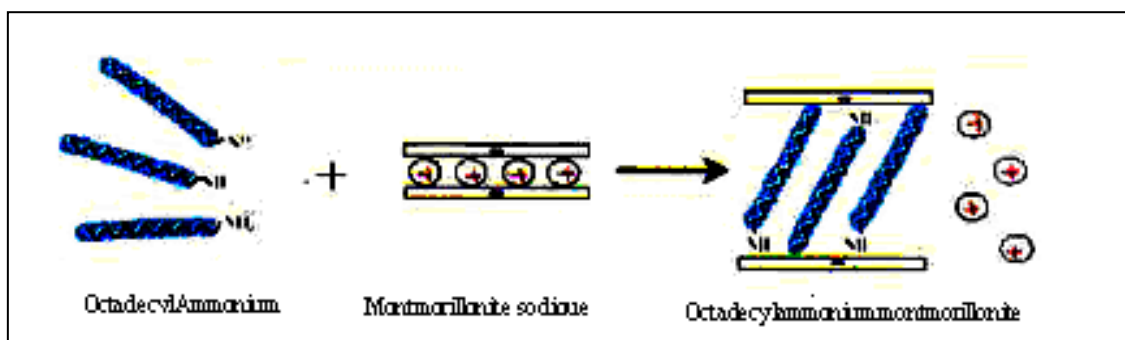


Figure.I.5 : Processus d'échange cationique entre les ions d'alkylammonium et les cations intercalés entre les lamelles (feuillet) de l'argile. Selon Weiss, 63, [23].

d) Silanes

Les silanes ont été employés dans la synthèse des nanocomposites insaturé des polyesters -argiles. Les silanes sont des monomères d'organosilicium qui se caractérisent par la formule $R-SiX_3$ où R est un groupe d'organofonctionnel attaché d'un silicium et d'un X hydrolytiquement stable qui sont convertis en un groupe de silanol sur hydrolyse. Les silanes agissent l'un sur l'autre avec les surfaces inorganiques, se caractérisent par la présence des groupes hydroxyles (OH) attachés principalement au silicium et l'Aluminium. Les agents modificateurs du silane sont d'abord convertis en formant des réactives du silanol par hydrolyse, qui réagissent alors avec les groupes d'hydroxyles attachés sur la surface inorganique figure I.6 [24].

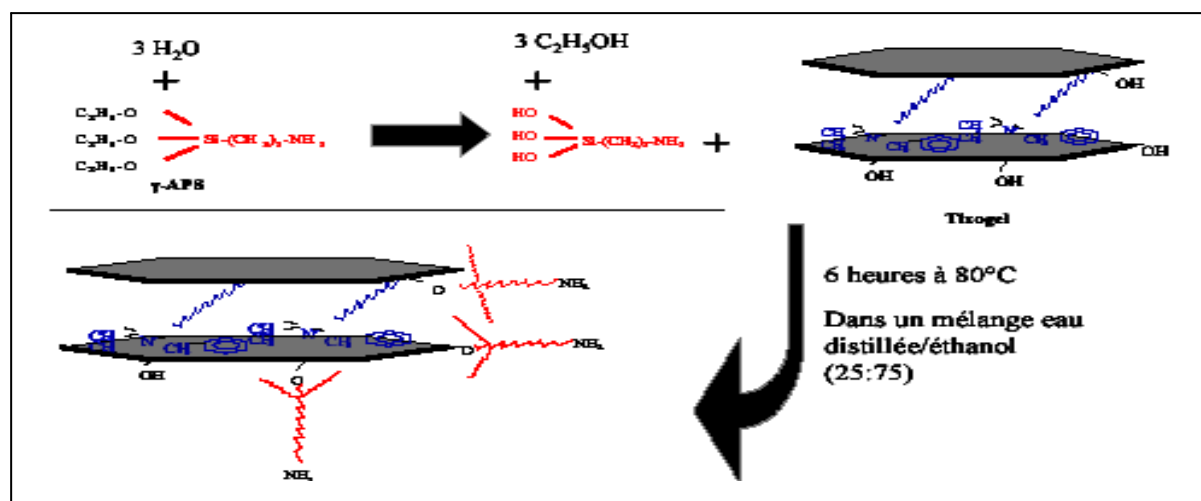


Figure.I .6: Greffage du γ -APS des silanes sur TIXOGEL. Selon Leplaurt, 2002,[14].

e) Autres

D'autres agents modifiants ont été récemment employés dans la synthèse des nanocomposites polymère-argile parce qu'ils peuvent participer directement au procédé de polymérisation, ou le lancer pour des nanocomposites polystyrène argile par exemple l'ainoéthyle styrène [25]. Une revue détaillée par Agawa et autre fournit également les informations sur d'autres agents modifiants appropriés pour la synthèse des nanocomposites[26].

I.5- Capacité d'hydratation

Les cations compensateurs peuvent être anhydres et dans ce cas les ouvertures hexagonales de la couche tétraédrique des feuiltes ont des dimensions suffisantes pour les

accueillir [27]. Aussi existe-t-il des cations piégés dans les cavités créées par la mise en contact de deux lamelles ?. Le plus souvent les cations échangeables sont hydratés, on peut alors concevoir un ensemble de molécules d'eau appartenant à la sphère d'hydratation du cation en se rattachant par liaison hydrogène, elles s'échangent mutuellement et le cation diffuse facilement sur la surface. Le film d'eau interlamillaire fait que les feuillettes peuvent alors glisser ou effectuer des rotations les uns par rapport aux autres, conférant à l'ensemble des particules une structure turbostratique. Toutefois la périodicité est respectée et la distance réticulaire bien définie.

Il est à noter que selon le cation, les espaces interlamellaires de certaines argiles accepteront une, deux ou trois couches d'eau, qui se traduisent par des valeurs distinctes réticulaires, celle-ci évoluent de façon discontinue, par saut lorsque une nouvelle couche complète d'eau est formée c'est le cas d'une smectite telle que la montmorillonite[2].

I.6-Aptitude au gonflement

Les forces d'origine électrostatique ou de type van der waals qui maintiennent les feuilles liées sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration indépendamment de l'eau, d'espèce volumineuse organique ou minérale[28].Ceci constitue une des propriétés caractéristiques des smectites; la capacité de gonflement. Certains auteurs ont montré la corrélation directe entre l'espacement des feuillettes et leur densité de charge, lorsque celle-ci est faible, l'argile manifeste une plus grande aptitude au gonflement. Cette densité de charge est très hétérogène et l'adsorption de molécules d'alkylammonium et d'alcool permet de déterminer les valeurs minimales et maximales de la charge. Ces valeurs sont variables pour des argiles d'un même type mais d'origines différentes malgré l'hétérogénéité des charges, l'existence de structure turbo statique les divers sites des substitutions et des cations échangeables. On peut tout de même définir des propriétés caractéristiques communes liées à la présence de cations compensateurs échangeables, capacité à l'hydratation, aptitude de gonflement[17].

I.7- Formation de tamis moléculaires

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et MC lead ont en effet, montré qu'il est possible par intercalation des espèces organiques volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au delà de 100°C[29].

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales tels que des polycations d'aluminium. Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuilles viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation, les solides intercalés avec des macrocations présenteront la propriété caractéristique d'un tamis moléculaire, ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres[30].

La dimension des intercalaires et la densité de charge des feuilles détermineront la distance entre ces espaces et la porosité. La structure acquiert donc comme les zéolithes une structure ouverte rigide[30].

I.8- Propriétés des smectites

Il a été montré que de nombreux cations autres que les alcalins ou les alcalino-terreux pouvaient être échangés tel que Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+2} ou des lanthanides, par exemple. Ainsi, un ensemble d'études sur les réactions ont été conduites sur ces argiles échangées[18].

L'intercalation des protons entre les feuillets de l'argile est un phénomène qui a été largement étudié [19], il semble bien établi que les protons puissent diffuser dans la feuille. Il vont en effet dans les montmorillonites neutraliser la charge négative excédentaire de la couche octaédrique, on observe alors une diffusion inversée d'aluminium, il s'ensuit bien souvent une extraction d' Al_2O_3 et la présence de cation aluminium échangeable dans ces solides. Cette désalumination (substitution des atomes d'aluminium par des atomes de magnésium), crée des orbitales vacantes sur les atomes d'aluminium les plus proches, une acidité de Lewis est alors observée[15].

I.9- Caractérisations physico-chimiques des montmorillonites

I.9.1- Comportement thermique de la montmorillonite

a) Analyse thermique différentielle

Le comportement thermique des montmorillonites a fait l'objet de plusieurs publications, les courbes d'ATD des montmorillonites comportent une suite de trois phénomènes endothermiques suivi d'un accident exothermique aux environs de $900^{\circ}C$. Cette disposition des signaux varie légèrement avec l'origine des échantillons Figure I.7 [16].

Le premier pic se termine en générale vers $200^{\circ}C$, et traduit le départ d'eau faiblement liée. Quelques fois, on observe un dédoublement du signal (courbes A,B ,C,D et E) de la

figure I.7 qui met en évidence la présence de cations divalents tels que Ca^{+2} et Mn^{+2} perdant leur eau d'hydratation.

Le second pic endothermique (500-700°C) est dû à la déshydratation au sein des feuilles, il est suivi d'un phénomène de même signe vers 850-900°C.

Ces deux manifestations thermiques correspondent au départ des radicaux hydroxyles. Un dernier signal exothermique (900°C) présente une forme arrondie et apparaît avec une intensité variable, il peut être absent ou au contraire très marqué notamment dans les échantillons saturés en cations monovalents[16].

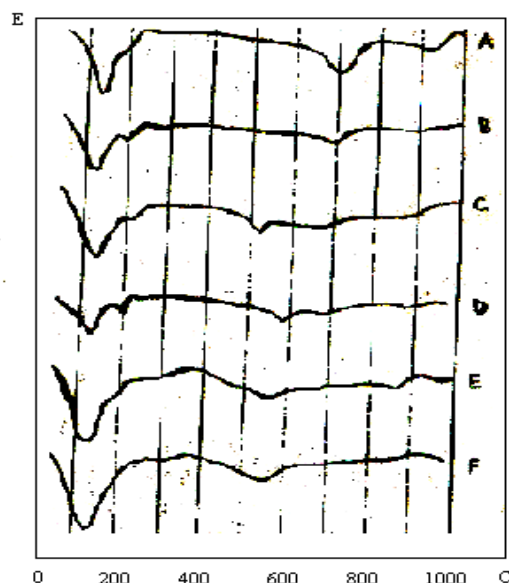


Figure I.7: Courbe ATD de différentes montmorillonites, A : Wyoming (USA), B : Bentonite à faible gonflement de localité inconnue, C : Almeria (Espagne), D : Dunning (Scotland), E : Kent (England), F : Woburn (England) [31].

b) Analyse thermogravimétrique

La courbe thermobalances figure I.8, présente deux pertes de poids dont une est importante à basse température et correspond au départ de l'eau hygroscopique.

La perte de poids dépend dans une très large mesure de l'hydratation de l'échantillon, ainsi que la courbe thermique différentielle pour un échantillon sec à l'air contenant une quantité importante de cations divalents, comme base échangeable, la perte de poids est de 15% . La fin de la courbe présente toujours un décrochement quand les cations échangeables sont divalents.

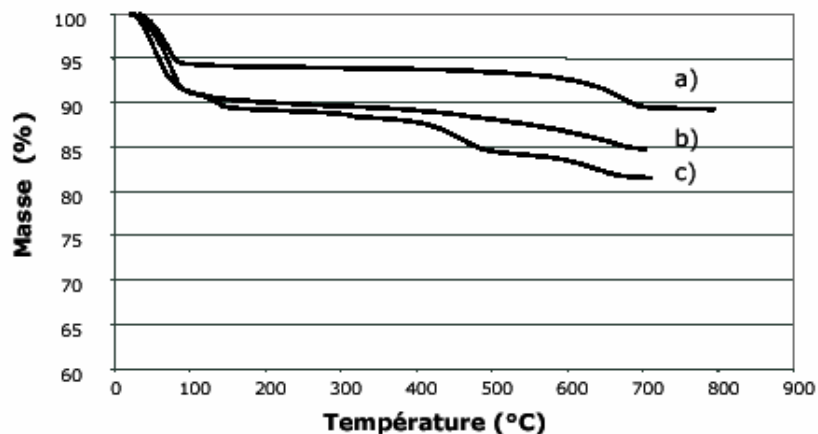


Figure.I.8: Courbe thermogravimétrique sous Argon de
a) Wyoming, b) OPTIGEL EXO25 (sodique activée) et c) BENTTONIL
FNO(calciqque naturelle)[14].

Cela correspond à une perte d'eau de 4 à 5% et semble traduire la rétention plus au moins élevée de l'eau d'hydratation. Ce fait est à mettre en parallèle avec le dédoublement du phénomène endothermique de la courbe d'ATD, figure I.8 après ce premier départ d'eau une faible perte de poids en fonction de la température vers 550°C où se manifeste un second accident lié à la décomposition des hydroxyles.

La quantité d'eau est également variable, mais représente environ 3.5 à 4% en poids de l'échantillon initial, en fin vers 600°C, on observe souvent un dernier départ d'eau d'environ 0.5% [16].

I.9.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituants la molécule. Cette dernière initialement à l'état quantique E_1 , peut passer à un état excité E_2 si la condition de résonance est respectée c'est-à-dire, si la relation $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ I.2 est vérifiée (relation de plank, h : constante de Plank, ν : fréquence de l'onde, ΔE : quantum d'énergie)[24].

Tableau.I.3 : Principales bandes caractéristiques de la montmorillonite [32].

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Vibration
3632	Al-OH (Déformation)
913	Al-OH (Vibration)
885	Al-OH (Vibration)
795	AL-OH(Vibration)
622	AL-OH(Vibration)
1042	Si-O –AL et Si-O-Si (Déformation)
1115	Si-O (Déformation)
690	Si-O-AL (Vibration)
522	Si-O-AL (Vibration)
464	Si-O (Vibration)
3443	H-OH(Déformation)
1644	H-OH(Vibration)

I.9.3- Diffraction des rayons X

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans de l'échantillon. Ces angles de diffraction sont liés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} : distance inter réticulaire des familles de plan hkl) et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$n \cdot h = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{I.3.}$$

* n : ordre de diffraction.

* h : longueur d'onde des rayons diffractés.

* θ : angle de diffraction.

Le tableau I.6; regroupe les principales raies possibles obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argile du nord-ouest algérien.

Tableau.I.4: principales raies possibles obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argile du nord-ouest algérien[18, 2].

Nature	Minéraux argileux			Minéraux non argileux			
Echantillons	Mt (A°)	I (A°)	K (A°)	Q (A°)	F (A°)	D (A°)	C (A°)
Argile de Maghnia	12.65	10	7.16	4.25	3.77	-	-
	4.43	5	3.57	3.34	3.45	-	-
	2.95	-	2.37	2.45	2.45	-	-
	2.52	-	-	2.28	-	-	-
Argile de Mostaganem	15	9.96	-	4.25	3.75	2.88	3.86
	6.74	5	-	3.34	3.36	-	3.02
	4.47	-	-	2.29	3.42	-	2.48
	2.56	-	-	-	3.21	-	2.29

Avec :

-Mt : montmorillonite.

-D : dolomite.

-I : illite.

- C : calcite.

-K : Kaolinite.

-Q : quartz.

-F : feldspath.

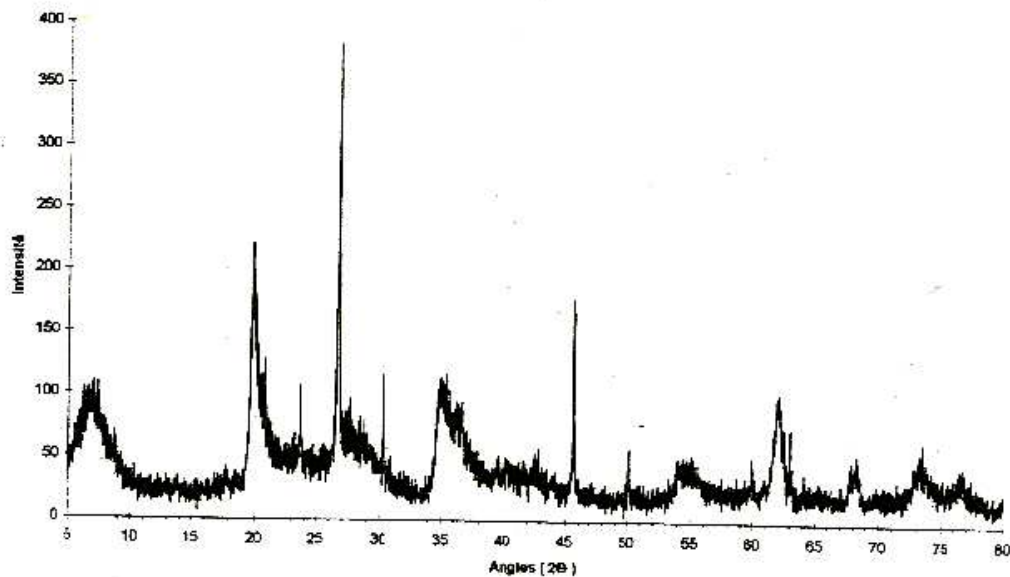


Figure.I.9: Spectre DRX de l'argile brute de Hamam Boughrara[2].

I.10-Conclusion

De la revue bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (montmorillonite) à cause de ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études profondes dans le sujet.

La disponibilité de la documentation en question, nous a permis de se familiariser avec les travaux de certains chercheurs en matière de protocoles expérimentaux.

II.1-Introduction

L'objectif essentiel de cette partie est de recenser les méthodes de caractérisation et mise en œuvre des nanocomposites polymère –montmorillonite. L'idée d'incorporation de la MMT-dans un polyamide 6-6est née aux années 90 par les chercheurs de Toyota [1].

L'état de la dispersion de la montmorillonite dans un polymère donne naissance à trois catégories de nanocomposites :

- Nanocomposites conventionnels, où le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires de la MMT .
- Nanocomposites intercalés, caractérisés par l'augmentation de la distance interfoliaire par insertion du polymère dans les galeries interfoliaires de la MMT et les feuillets restent face à face.
- Nanocomposites exfoliés, où les feuillets de la montmorillonites sont totalement dispersés dans la matrice[14].

L'état de dispersion de la MMT dans un polymère est schématisée sur la figure II.1 :

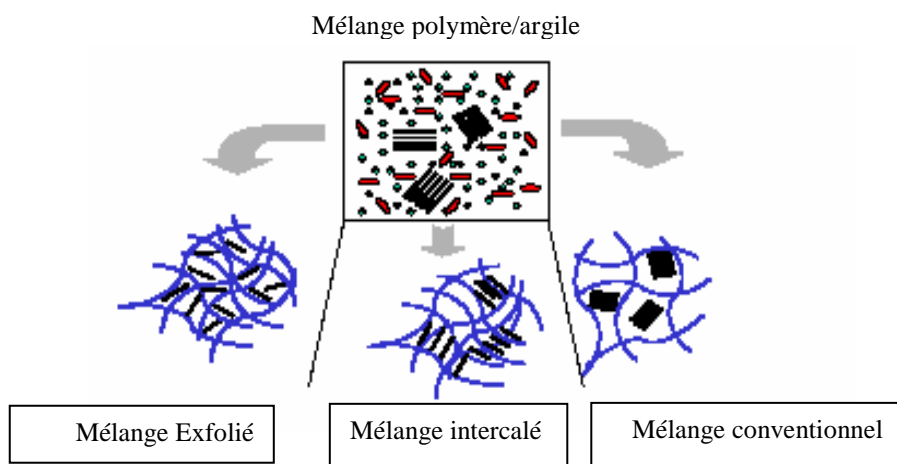


Figure.II.1: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère, selon lepluard [14].

Le caractère hydrophile de MMT rend difficile sa dispersion dans un polymère. Pour faciliter l'intercalation de polymère dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite ou obtenir son exfoliation, il faut modifier la surface hydrophile et lui donner un caractère organophile. Dans cette partie, on va citer aussi quelques exemples de modification de la montmorillonite avec l'organophile[14].

II.2-Méthode de modification des phyllosilicates

La méthode la plus utilisée pour la modification de la MMT est l'échange cationique. Il y a d'autres méthodes aussi intéressantes tel que : le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymère à blocs[14].

II.2.1-Echange cationique

Le but essentiel de cette méthode est de compatibiliser la montmorillonite avec le polymère et d'augmenter l'espace interfoliaire de la montmorillonite ; elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations souvent utilisés, sont les ions alkylammonium[33].

II.2.1.1-Influence du type d'ion alkylammonium

L'échange cationique est influencé par le type d'ion d'alkylammonium. Précisément, par la longueur de la chaîne carbone, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion.

Un bon échange cationique est attribué d'une augmentation de l'espace interfoliaire, en effet, l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final ; ce qui est lié à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium[34, 36].

II.2.1.2-Arrangement des ions alkylammonium entre les feuillets

Le type d'arrangement dans les galeries dépend de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite.

Suivant la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de la charge du feuillet, les ions alkylammonium peuvent s'organiser en monocouche, bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique, selon la figure II.2 [6].

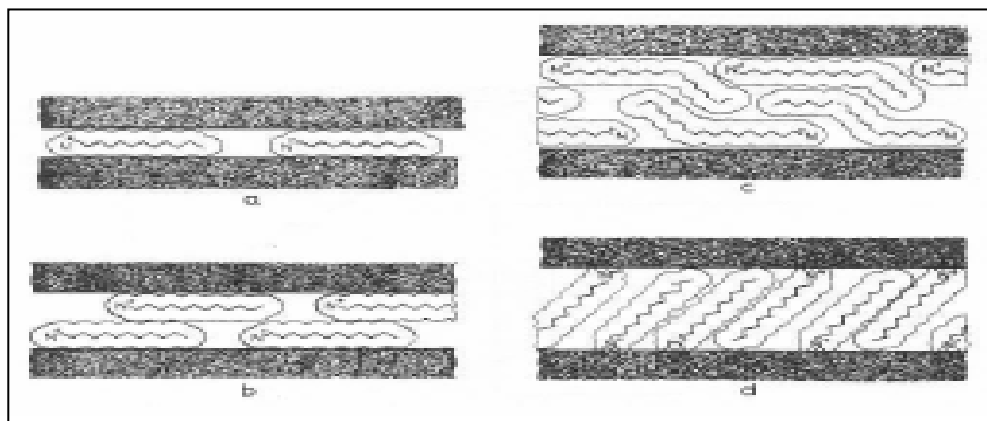


Figure.II.2: Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire d) arrangement paraffinique, d'après lagaly [6].

L'EXM 804, fournie par la société sud chemie (Moosburg, Allemagne), est une montmorillonite organophile. Elle nous a permis de mieux comprendre le rôle joué par l'ion alkylammonium dans l'élaboration de nanocomposite. Elle est représentée schématiquement sur la figure II.3, l'ion alkylammonium tertiaire de L'EXM 804 possède deux groupement hydroxyéthyle (dihydroxyéthyl-tallowalkyl ammonium) qui confère à cette montmorillonite organophile un comportement plus polaire.

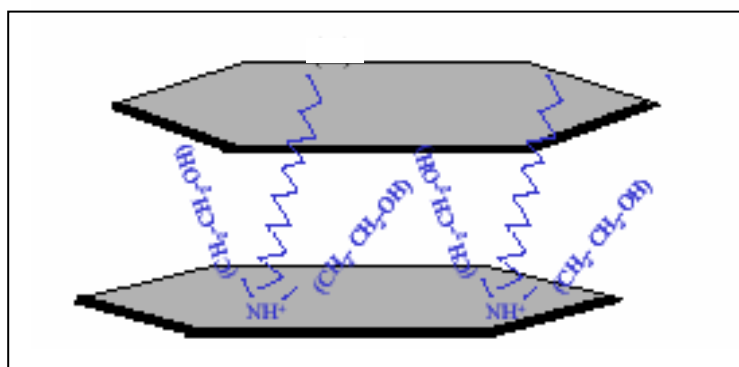


Figure.II.3: Représentations schématique de l'EXM 804, selon Lepluart [14].

II.2.1.3-Influece de la structure hôte et du cation compensateur

l'échange cationique des ions modifiants dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC, structure du minéral argileux et la densité de charge de l'argile.

La taille du cation compensateur (que l'on veut remplacer) a un effet sur l'échange cationique, plus le cation compensateur est grand et plus fortement chargé il limite l'ouverture des galeries et devient difficilement échangeable.

Dans le cas où le cation compensateur est petit, mobile et facilement hydratable, l'échange sera plus facile. Par exemple, les cations K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, engendrent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés). Cependant avec les cations Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12,5, 15 ou 20 Angstrom) [23, 26].

II.2.2-Greffage d'organosilanes

Le greffage chimique de l'organosilane sur la montmorillonite est moins répandu. Il consiste à créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et la montmorillonite. Après hydrolyse, les silanes rendus silanols à leur tour réagissent avec le groupement hydroxyle de l'argile pour former des siloxane [14].

II.2.3-Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de modification de ces deux types sert à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Il consiste à incorporer un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite, ce qui pourrait faciliter l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible [37].

Ainsi, le poly(oxyde d'éthylène) est un polymère fortement polaire et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution comme à l'état fondu [38, 39].

La méthode de l'ionomère est peu utilisée pour compatibiliser la montmorillonite. Biasci et al ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec les sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupement ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a permis d'obtenir des nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique [40].

III.3-Elaboration des nanocomposites polymère/montmorillonite organophile

Pour la mise en œuvre des nanocomposites, les deux méthodes les plus utilisées sont : Polymérisation In situ par intercalation de monomère dans les galeries interfoliaires et l'insertion directe de polymère fondu.

III.3.1-Poymérisation In situ par intercalation de monomère

III.3.1.1-Nanocompsite à matrice thermoplastique

Cette méthode a été appliquée pour la première fois au début des années 90 pour préparer des nanocomposites thermoplastiques. Usuki et al ont appliqué cette méthode pour la synthèse du premier nanocomposite polymère/montmorillonite. Ils ont utilisé l' ϵ -caprolactame comme monomère avec la montmorillonite modifiée par ions alkylammonium (porteurs de fonctions acide qui catalysent l'ouverture du cycle de l' ϵ -caprolactame) pour obtenir des nanocomposite exfoliés après polymérisation In situ de ce monomère, selon la figure II.2 [41,42].

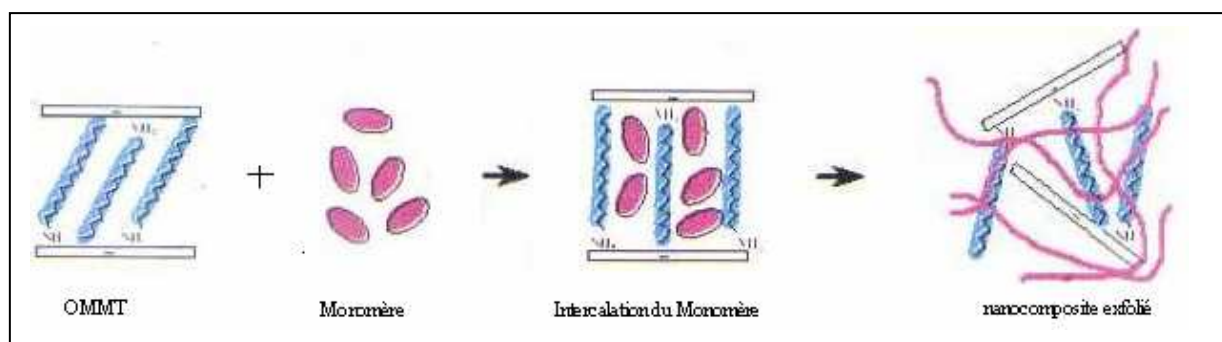


Figure.II.4 : Manière générale de la polymérisation in situ par intercalation du monomère, d'après Usuki et al [24].

Usuki et al constatent l'importance de la longueur de la chaîne carbonée de l'ion modifiant sur le gonflement de l'argile avant la polymérisation et donc sur le matériau final selon le tableau II.1, on constate que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée des aminoacides utilisés pour la modification organophile, augmente la distance interfoliaire de la montmorillonite sodique[41,42].

Tableau.II.1: Influence de la longueur de chaîne de l'ion modifiant sur la distance interfoliaire de la montmorillonite et son gonflement dans l' ϵ -caprolactame, d'après Usuki et al [42].

Amino acide $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-COOH}$	Distance interfoliaire en angströms	Distance interfoliaire dans l' ϵ -caprolactame (en angströms)	
		100 °C	25 °C
2	12.7	14.4	14.3
3	13.1	19.7	19.3
4	13.2	19.9	19.3
5	13.2	20.4	20.3
6	13.2	23.4	23.3
8	13.4	26.4	26.2
11	17.4	35.7	30.2
12	17.2	38.7	31.5
18	28.2	71.2	43.8

III.3.1.2-Nanocomposite à matrice thermodurcissable

Parmi les nanocomposites à matrice thermodurcissables préparés par cette voie (In situ), les réseaux époxydes.

En cas d'une matrice époxyde/amine, Lan et al ont conclu que la chaîne alkyle de l'ion modifiant doit avoir au moins huit groupement méthylène pour permettre l'exfoliation de la charge, d'après la figure II.3 [26].

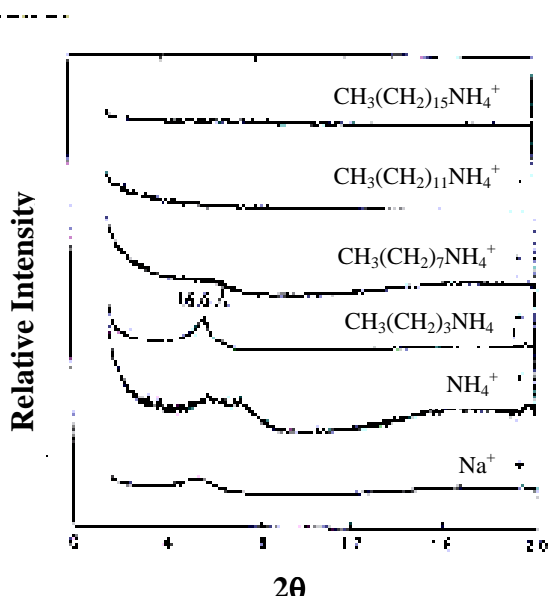


Figure.II.5: Spectre DRX de nanocomposites à matrice époxyde/amine contenant des montmorillonite modifiées par des ions alkylammonium de longueur de chaîne variable, d'après Lan et al [26].

II.3.2-Intercalation du polymère à l'état fondu

Cette méthode est la plus utilisée en industrie. Elle consiste à intercaler le polymère fondu durant la mise en œuvre de nanocomposites par l'utilisation d'une extrudeuse ou d'un malaxeur. Un bon choix de l'agent de couplage à la surface est capital pour ce type de mise en œuvre pour la bonne dispersion de la charge dans la matrice[14].

Dans le cas du polyamide 6, l'exfoliation est plus facile à obtenir car le polyamide est généralement compatible avec une montmorillonite organophile modifiée par des ions alkylammonium. Cependant, pour le propylène, l'utilisation de polypropylène greffé anhydride maléique permet d'obtenir des nanocomposites exfoliés, les fonctions anhydrides générant des interactions avec les feuillets de montmorillonite, améliorant la compatibilité entre le polymère et la charge[43,44].

Finalement, le couplage de la chimie et du travail mécanique est la clé pour obtenir des nanocomposites présentant une morphologie exfoliée[14].

II.4-Structures et propriétés des nanocomposites polymère/montmorillonite organophile

II.4.1-Influence de la montmorillonite sur la cristallisation du nanocomposite

Pour les polymères thermoplastiques semi-cristallins, la montmorillonite peut avoir un effet sur la cristallinité. Elle peut donner de nouvelles formes cristallines.

D'après les résultats récapitulés au tableau II.2, on constate que la quantité de la forme γ augmente avec l'augmentation du pourcentage de la montmorillonite organophile dans ce nanocomposite, la mobilité des chaînes polymère est perturbée par la présence de feuillets au sein de la matrice polyamide qui les contraint à s'orienter au voisinage de la surface, générant la forme cristalline γ [45, 46, 47].

Tableau.II.2 : Représente la variation du taux de cristallinité de polyamide 6, résultant de l'introduction de montmorillonite organophile à différents taux, d'après Lincoln et al [45]...

Taux de montmorillonite organophile dans le Nylon 6	Taux de cristallinité à température ambiante (%)		
	Forme α	Forme γ	Total
0%	38.1	0	38.1
2%	17.9	10.7	28.6
5%	9.7	24.56	34.2

γ : La forme cristalline du polyamide au voisinage de la surface de la montmorillonite.

α : la forme cristalline de la matrice qui n'est pas en contact avec la montmorillonite.

Liu et al ont trouvé que l'augmentation de la température de cristallisation de polypropylène après l'ajout seulement de 1% de montmorillonite, qui est illustré sur la figure II.5 [45].

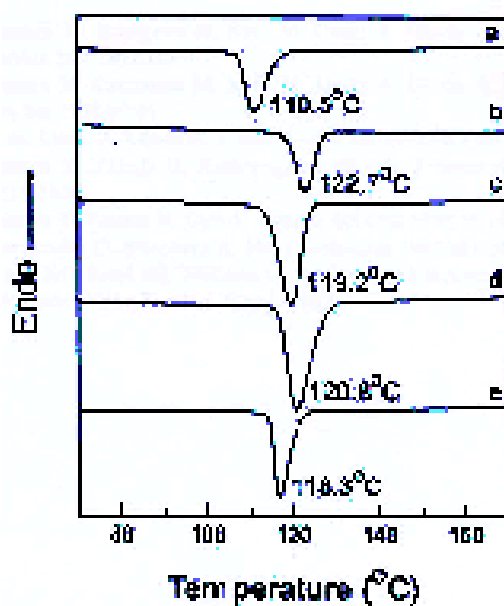


Figure.II.6: Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et de nanocomposites contenant 1% (b), 3% (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile, d'après Liu et al [45].

II.4.2-Influence sur la température de transition vitreuse

La présence de la montmorillonite peut affecter la température de transition des polymères.

Dans les matrices polymères thermoplastiques, les effets de la montmorillonite sur la température de transition vitreuse ont été observés ; ce qui peut être attribué à l'influence de la montmorillonite sur la mobilité des chaînes [14].

Vaia et al ont préparé des nanocomposites polystyrène-silicate lamellaire par intercalation de polymère fondu et ont obtenu des composites conventionnels et des nanocomposite intercalés. Ils ont constaté que la température de transition vitreuse des composites conventionnels n'est pas affectée par la présence de l'argile organophile.

Néanmoins, l'absence de celle des nanocomposites intercalés dans la gamme de températures balayées selon la figure II.4. Cette absence est due à la limitation de la mobilité

des chaînes de polymère, lorsqu'elles sont confinées dans les galeries bidimensionnelles du silicate lamellaire[48].

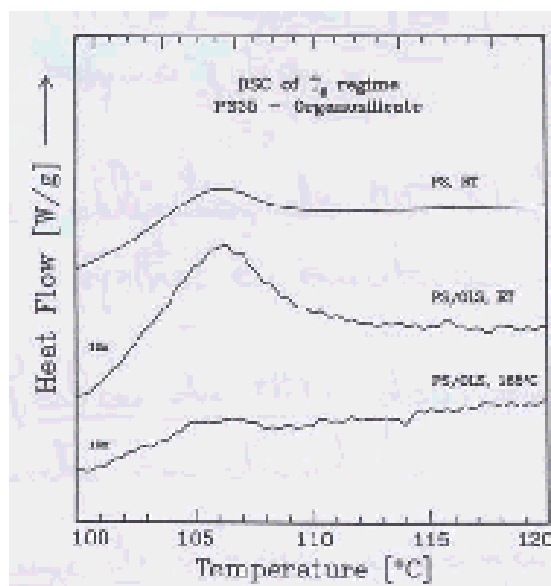


Figure.II.7: Thermogrammes obtenus en calorimétrie différentielle à balayage sur un polystyrène (PS) non chargé, un mélange physique du même PS avec un silicate lamellaire (PS/OLS) et du même mélange après le traitement thermique à 165 °C (PS/OLS 165 °C), d'après Vaia et al [48].

II.4.3-Propriétés thermiques

Le but essentiel de l'intercalation de montmorillonite dans des polymères est la stabilité thermique.

L'ajout de la montmorillonite organophile augmente la température de dégradation du polymère, ce qui permet leur usage à haute température. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement liée à l'état de dispersion de la charge au sein du polymère[49,50,51].

Burnside et Giannelis, mesurent une amélioration de 140 °C de la température de dégradation d'un polydiméthylsiloxane en y introduisant 10 % en masse de montmorillonite organophile[52].

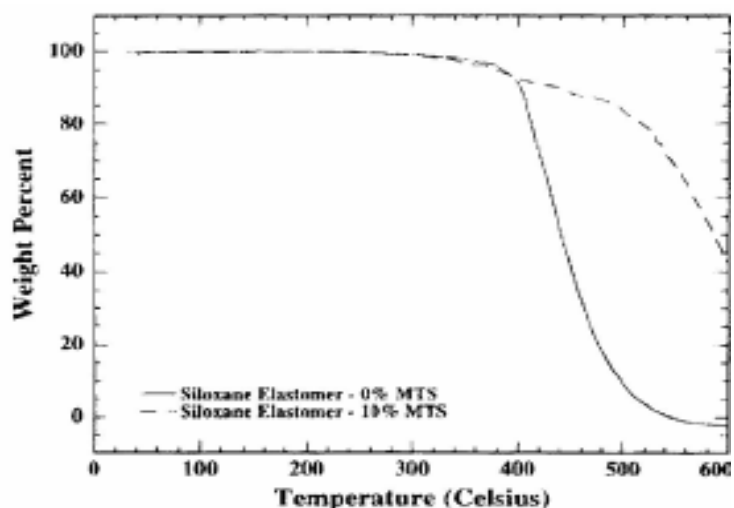


Figure.II.8: Analyse thermogravimétrique sous un flux d'azote d'un polydesméthylsiloxane non modifié (ligne continue) et contenant 10% en masse de montmorillonite organophile (ligne pointillée) d'après Burnside et Giannelis [52].

II.4.4-Propriétés mécaniques

Dans cette partie, nous intéressons à la détermination de l'effet du taux de montmorillonite sur les propriétés mécaniques à savoir la rigidité et la contrainte à la rupture dans le cas d'un nanocomposite à matrice thermoplastique et à matrice réticulée[12].

II.4.4.1-Nanocomposites à matrice thermoplastique

• Rigidité

La rigidité des matériaux est définie par le : module d'Young, elle augmente lorsque le nanocomposite présente une morphologie exfoliée.

Kojima et al démontrent que l'amélioration du module d'Young à 120 °C de nanocomposites exfoliés à matrice polyamide 6. est plus importante dans le cas de la saponite. C'est le facteur de forme qui est responsable de ces améliorations. Celui de la montmorillonite étant le double de celui de la saponite selon la figure II.6 [53].

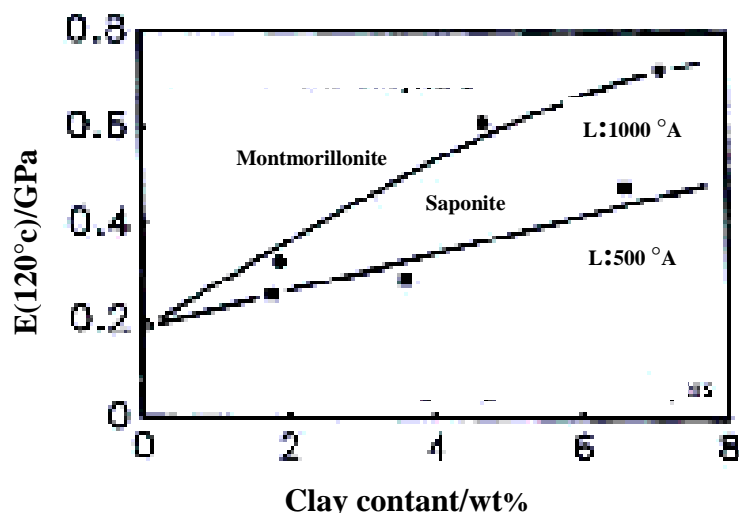


Figure.II.9: Evolution du module d'Young à 120 °C de nanocomposites à matrice polyamide6 en fonction du taux de charge introduit. Influence du facteur de forme des silicates lamellaires, d'après Kojima et al [53].

L : Facteur de forme des particules ; la taille des particules.

Résistance à la rupture

La résistance à la rupture dépend essentiellement de la morphologie du nanocomposite et de l'adhésion interfoliaire entre le polymère et la charge dans une matrice polypropylène greffé anhydride maléique (agent de couplage favorisant l'adhésion charge/matrice) dont les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles du polypropylène, l'effet de la montmorillonite organophile sur la contrainte à la rupture est positif à raison de la bonne adhésion charge/matrice ; comme on peut le constater dans le tableau II.3 [54].

Tableau.II.3: Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polypropylène (PP) et polypropylène greffé anhydride maléique (PpgAM) contenant divers pourcentages de montmorillonite organophile (orgMMT), d'après Hasegawa et al.[54].

Echantillon	Module (Mpa)	Contrainte maximale en Traction (Mpa)
Polypropylène(PP)	780	32.5
PP + orgMMT (4.4 % en poids)	830	31.9
PP greffé anhydride maléique (PpgAM)	429	21.1
PpgAM + orgMMT (3.8 % en poids)	707	24.7
PpgAM + orgMMT (5.3 % en poids)	797	24.9

II.4.4.2-Nanocomposites à matrice réticulée

• Rigidité

De même que pour les nanocomposites thermoplastiques les propriétés des nanocomposites à matrice réticulée sont influencées pour l'exfoliation de la charge et sont facteur.

Lan et al démontrent avec une matrice époxyde/amine thermodurcissable que l'amélioration du module d'Young est plus importante pour la montmorillonite et l'hectorite dont le facteur de forme est élevé que pour la Saponite (Equivalent de l'hectorite à facteur de forme plus faible)[55].

• Résistance à la rupture

L'introduction de la montmorillonite améliorer la contrainte à rupture pour le cas des nanocomposites thermoplastiques cette amélioration est plus importante dans une matrice élastomère que dans matrice vitreuse.

Lan et al ont obtenu que la contrainte à rupture augmente d'un rapport de huit fois (de 0.5 à 4 Mpa) avec l'incorporation de 10 % en masse de montmorillonite organophile pour l'élastomère DGEBA/D2000[35].

II.5-Conclusion

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

III.1-Introduction

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre concerne trois types d'échantillons à savoir :

- La montmorillonite sodique(MMT-Na) industrielle.
- Préparation de l'organophile montmorillonite (OMMT) par l'échange cationique entre la montmorillonite et les ions de l'octadécylammonium .
- Préparation de nanocomposite polyéthylène basse densité/ octadécylammonium montmorillonite (PEBD/OMMT).

III.2-Preparation de la montmorillonite organophile

a) Nous introduisons dans une Bicher de 800 ml, 500 ml d'eau distillée, chauffée à 80 °C puis on ajoute 8g de montmorillonite (MMT), le mélange est porté à la température à la quelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80 °C), sur une agitation magnétique chauffant durant 60 minute .

b) Nous introduisons 1,15 ml d'acide chlorhydrique (35%) dans un Bicher de 600 ml contenant 200 ml de l'eau distillée chauffée à 80°C, puis on ajoute 3,11g de l'octadécylamine (C₁₈-NH₂), cette solution est agitée à une température de 80 °C pendant 60 minute.

c) On verse la solution (b) dans la solution (a), et après trois heures d'agitation à 80 °C on arrête le chauffage, l'échange cationique aura lieu, la suspension est filtrée à laide d'un papier filtre. La montmorillonite est alors rincée dix fois successivement par addition dans le filtre de l'eau distillée chauffée à 80 °C afin d'éliminer les cations inorganiques. Nous veillons lors des rinçages à ce que la montmorillonite reste tout le temps en suspension, ne colmate pas les pores du fritté en agitant régulièrement la suspension . L'efficacité du rinçage est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au résidu de rinçage. S'il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent, les rinçages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions chlorure. Lorsque les phases de rinçage et de lavage sont achevées, la suspension est filtré totalement, puis séchée 36heures à 75 °C en étuve, broyée à laide d'un mortier, et conservée dans un dessicateur.

III.3-Propriétés et Caractéristiques du polyéthylène basse densité (PEBD)

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un produit de celui commercialisé par l'entreprise ENIP de SKIKDA sous la marque BD 09. C'est un thermoplastique semi

crystallin(taux de cristallinité peut atteindre 50%) , fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de granulés opaques dont les caractéristiques essentielles sont présentées dans les tableaux suivants :

Tableau.III.1 : Caractéristiques du PEBD de l'ENIP de SKIKDA [57].

Caractéristique	Unité	spécification	Méthode de mesure
MFI	gr/10min	12±0.35	ASTM-1238
Densité	gr/cm ²	0.923±0.0015	ASTM D-1505
Contamination sur film	Nbr/dm ²	0.04	PE 020
Défaut(Fish-eyes)	Nbr/dm ²	0.6	PE 020
Particule métallique	Nbr	0	PE 020
Résilience Min.	gr	80	ASTM 1709
Anti-oxydant	ppm	80	PE 023
T _{fusion}	°C	108	DSC

Tableau.III.2 : Bandes d'absorption IRTF du PEBD de SKIKDA.

Groupement	v _{PEBD} (cm ⁻¹)
-(CH ₂) _n -	720-730
-CH ₂ -	2800-2900
-CH ₃	1366-1378
-CH ₂ -	1464

III.4-Préparation de nanocomposites PEBD/OMMT

La préparation des différents échantillons PEBD/ %OMMT (nanocomposites) ; faite par l'intercalation du polymère (PEBD) fondu au sein des galeries de silicate lamellaire modifiée organiquement connaît un fort essor ces dernières années. Ce type de mise en oeuvre est intéressant de point de vue industriel. Pour cette opération on fait le malaxage par le plastographe réglé à une température de 160 °C durant 10 min pour chaque échantillon.

III.5-Les techniques de caractérisations des matériaux préparés

Les techniques présentées dans ce chapitre ont été utilisées pour caractériser la montmorillonite sodique, montmorillonite organophile et le nanocomposite PEBD/%OMMT.

III.5.1- La diffraction des rayons X

a) Principe

Nous avons utilisé pour toutes les caractérisations par diffractions des rayons X, le diffractomètre Philips (PW-1710) du centre de recherche de sonatrach (CRD). Dans ce type de diffractomètre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est dirigé sur l'échantillon analysé et le signal diffracté est analysé.

La loi Bragg {Equation(III.1)} permet de comprendre, qu'étant donné que la longueur d'onde λ du faisceau X ne varie pas, l'ensemble des distances réticulaires d(distance entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau θ .

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{III.1.}$$

Equation.III.1: loi de Bragg.

L'ensemble des mesures des intensités diffractée lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. Le domaine angulaire exploitable (en 2θ) va de 0 à 155 °C, mais la précision est moindre par le compteur à scintillations d'un du faisceau direct[14].

b) Mode opératoire

Pour l'analyse des différents échantillons, la poudre {la partie (a)} est disposée dans un porte échantillon {la partie(b)}garantissant l'obtention d'une surface de poudre plane. Les porte échantillons sont en suite chargés dans le passeur d'échantillons. Chaque point du spectre correspond à une acquisition de 2 secondes pendant laquelle le porte échantillon

effectue un tour sur lui-même afin d'éviter toute incidence de l'orientation, de la prendre lors de sa mise en place dans le porte échantillon.[14]

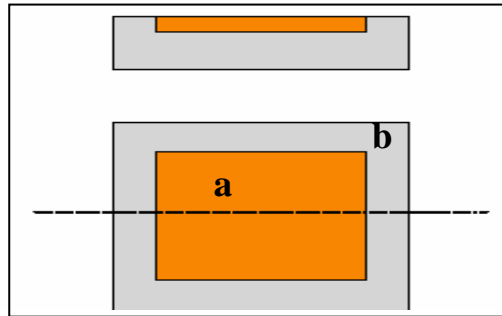


Figure.III.2: Représentation schématique du porte échantillon pour la réalisation DRX sur les différents échantillons (en poudre).

III.5.2-Analyse thermogravimétrique

a)Principe

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'échantillon ;à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température (montées, descentes, isothermes). La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température[14].

b) Appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est une TGA-51H thermal Analysis instrument. Les échantillons que nous avons caractérisés ont été soumis à une rampe de température de 25°C à 800°C réalisée à 10°C/min sous un flux d'azote. Il est nécessaire d'utiliser des nacelles en platine pour des caractérisations à haute température.

III.5.3-Analyse calorimétrique

a) Principe

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

b)Mode Opérateur

Nous avons utilisé une DSC Shimadzu DSC-60. La masse de l'échantillon dans la capsule est comprise entre 5 et 20 milligrammes. Les capsules sont soumises à un flux d'azote à 10 ml.min⁻¹ afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 0°C à 600°C à la vitesse de 10°C/min.

La calibration de l'appareillage est vérifiée quotidiennement par la masse de la température(± 0.5°C) et de l'enthalpie de fusion(±0.5 J/g) de l'indium à 10°C/min sous flux d'azote[14].

III.5.4- Analyse par Infra-rouge à transformé de Fourier(IRTf)

a)Principe

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule. Cette dernière, initialement à l'état quantique E₁, peut passer à un état excité, si la condition de résonance est respectée, c'est à dire si la relation :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu \quad \text{III.2 est vérifiée.}$$

L'intensité de l'absorption est déterminée par la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le niveau excité. Ces transitions ne sont permises que si elles sont associées à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire[15].

b) Préparation de l'échantillon

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium. Cette technique doit être utilisée avec précaution ; elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles.

L'échantillon est finement broyé. On broie ainsi intimement 150 mg de KBr pur et sec avec 3 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide (6 tonnes/cm²) à température qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau[58].

c) Appareillage

Les spectres sont enregistrés sur un appareil Shimadzu FT-IR-8300, dont compris entre 400 et 4000 cm⁻¹. Cet appareil est couplé à un domaine de nombres d'ondes micro-ordinateur, utilisant un logiciel pour le dépouillement des résultats.

III.5.5-Teste de résistance à la rupture

L'appareil utilisé « le dynamomètre » est un appareil semi-automatique utilisé pour les essais de traction et allongement à la rupture. Les échantillon peuvent être :fil, nylon, cuir, corde.....etc.

$$G =F/ E .L= F/ S. \quad \text{III.3}$$

où :

G : Contrainte de traction en (N/mm²).

E : Epaisseur de l'éprouvette(mm).

F : Force de traction(kg).

S : Section de l'éprouvette(mm²).

L : Largeur de l'éprouvette (25mm).

III.6-Conclusion

Cette étude a montré que :

Les mode opératoires précités sont réalisables à la condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

- La bonne préparation des échantillons (lavage, séchage et broyage).
- Il y a un échange cationique entre MMT-Na et l'Octadecylammonium, l'existence d'une affinité entre l'argile (montmorillonite) et le polymère intercalé.
- Les techniques de caractérisations réalisées peuvent nous renseigner sur le maximum d'informations possibles sur l'état de l'échantillon, l'interprétation des résultats de ces tests de caractérisations fera l'objet du prochain chapitre.

IV.1-Caractérisation de la montmorillonite sodique (MMT-Na)

L'un de nos objectifs étant d'étudier le rôle de l'interface sur la morphologie et les propriétés de nanocomposites, nous devons élaborer une montmorillonite organophile à structure et propriétés contrôlées à partir de la montmorillonite hydrophile.

IV.1.1-Analyse par diffraction des rayons X

a) Résultats

L'interprétation des spectres de DRX se fait généralement à l'aide des données des fiches ASTM [59].Celles que nous avons utilisées sont : fiches ASTM (12,2,1) et (13,135).l'examen du diffractogramme de l'échantillon MMT-Na est illustré sur la figure IV.1,conduit aux résultats donnés au tableau IV.1.

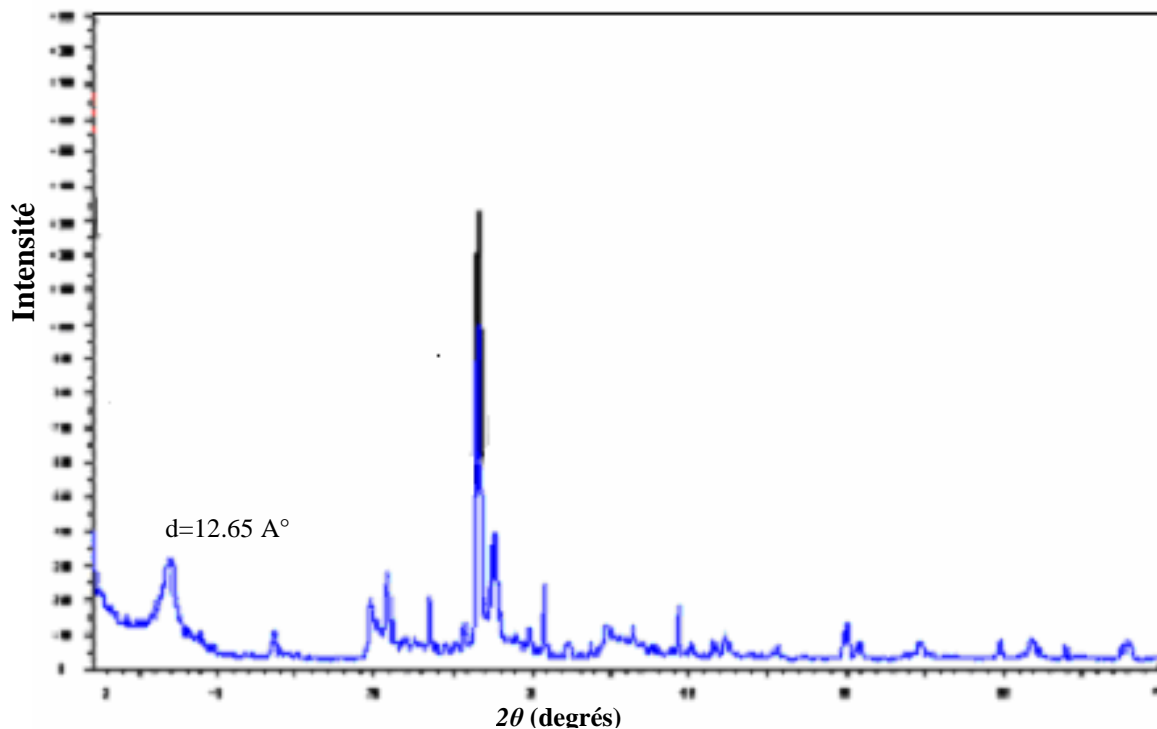


Figure.IV.1: Spectre DRX de la montmorillonite sodique (MMT-Na).

CAHPITRE.IV: Résultats et Discussion

Tableau.IV.1: Valeurs des différentes raies caractéristiques de la montmorillonite sodique (MMT-Na).

N° du pic	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
2θ	6.82	13.597	15.117	19.782	23.557	26.605	27.675	30.799	36.442	34.836	50.036	54.783	59.843	61.875	67.627
θ	3.41	6.785	7.558	9.891	11.778	13.337	13.837	15.399	18.221	17.418	25.018	27.391	29.921	30.937	33.81
hkl	001	002	003	110	-	-	-	006	-	200	008	-	-	060	-
d (Å°)	12.65	6.53	5.86	4.48	3.77	3.35	3.22	2.9	2.46	2.57	1.82	1.67	1.54	1.5	1.38
Nature	MMT	MMT	MMT	MMT	F	Q	F	MMT	Q	MMT	MMT	Q	Q	MMT	C

b) Interprétation

Le spectre DRX de la figure IV.1 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), comme le quartz....

Sur le même spectre, nous trouvons que la distance interfoliaire (d_{001}) est de l'ordre de 12.65Å° dans le cas de la montmorillonite sodique (MMT-Na).

IV.1.2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Résultats

Afin de quantifier la teneur en eau, et d'avoir une indication sur les prédépositions au gonflement et à l'échange cationique de cette montmorillonite, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques, figure IV.2.

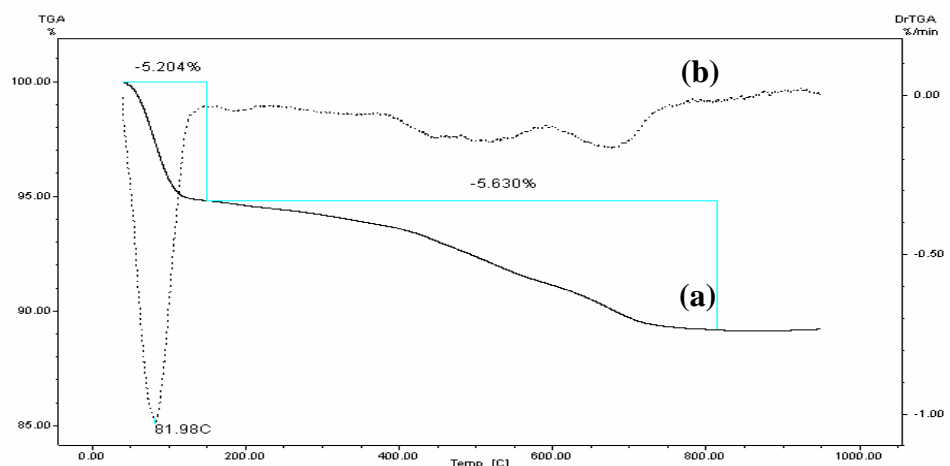


Figure.IV.2: Courbe ATG sous azote de la MMT-Na:

(a) : Perte de masse en % , (b) : première dérivée.

Tableau .IV.2: Résultats de l'ATG pour MMT- Na.

N° d'inflexions → Echantillon ↓	1 ^{ère} inflexion		2 ^{ème} inflexion	
	Intervalle de température (°c)	% de perte	Intervalle de température (°c)	% de perte
MMT-Na	40.1-154	5.2	154-848	5.6

b) Interprétation

La figure IV.2 montre que les courbes d'ATG sont caractérisées par deux inflexions de perte de masse. La première perte de masse se situe entre 40.1-154 °C (5.2%) est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, au sein des pores interparticulaires et interagrégats et des galeries interfoliaires. Une seconde perte de masse entre 154-800°C (5.6%) est attribuée au départ de l'eau liée et à la recombinaison des groupements hydroxyles, situés à la surface des feuilles pour former des liaisons siloxane en dégageant de l'eau.

IV.1.3-Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La montmorillonite a été soumise à un balayage en température de 0 jusqu'à 600°C à 10°C/min en calorimètre à balayage, afin d'essayer de repérer l'existence de changement dans la structure des galeries par une augmentation de température.

a) Résultats

Les résultats de DSC pour MMT sont résumés dans le tableau IV.3 et ulistrés dans la figure IV.3.

Tableau .IV.3: Résultats de la DSC pour MMT-Na.

Résultat → Echantillon ↓	1 ^{ère} inflexion	2 ^{ème} inflexion
MMT-Na	65-170 °C	340-480 °C

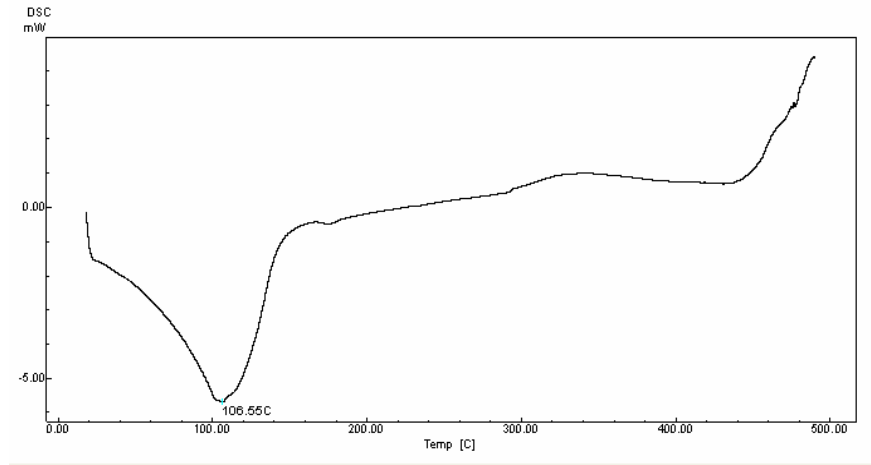


Figure.IV.3: Courbe DSC sous azote de la MMT-Na.

b) Interprétation

La montmorillonite fût apparaître un premier phénomène endothermique se situe entre 65-170°C est dûe à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite; au sein des pores interparticulaires et interagrégats et des galeries interfoliaires .Un second crochet se situe entre 340-480 est attribué au départ de l'eau liée et à la recombinaison des groupements hydroxyle, situés à la surface des feuilles pour former des liaisons siloxane en dégageant de l'eau.

IV.2- Caractérisation de l'octadécylammonium montmorillonite (OMMT)

IV.2.1-Analyse par diffraction des rayons X

a) Résultats

Les résultats de l'Analyse par diffraction des rayons x sont résumés dans le tableau IV.4 et le spectre correspondant est donné par la figure IV.4.

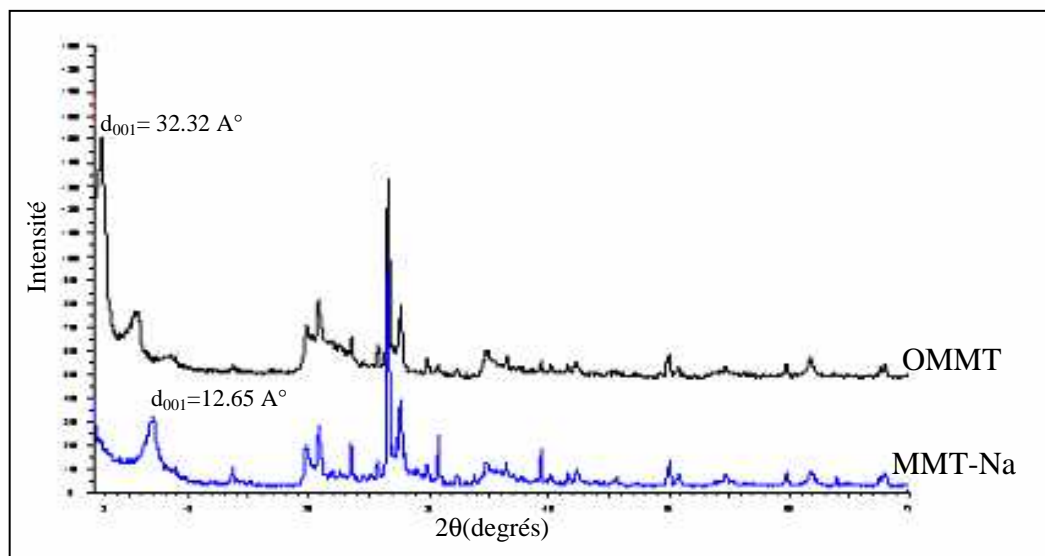


Figure.IV.4: Spectre de DRX : OMMT, MMT-Na.

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau IV.4 :

Tableau.IV.4: valeurs des distances interfoliaires d_{001} pour MMT-Na et OMMT.

Echantillon	2θ (°)	d_{001} (Å°)
MMT-Na	6.98	12,65
OMMT	2.73	32,76

b)Interprétation

Nous pouvons constater au premier lieu que la distance interfoliaire de la MMT augmente par l'échange cationique avec l'octadécylAmmonium ($C_{18}NH_3^+$) de 12.65 Å jusqu'à 32,76 Å; il y a une quantité suffisante de l'octadécylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette augmentation facilite l'intercalation des polymères au sein du galerie de la montmorillonite pour préparer différents nanocomposites par insertion de différentes matrices (polymères) {nanocomposite Polymère/Organophile argile}. Pour notre travail, on a utilisé PEBD comme matrice.

Afin d'évaluer l'organisation des chaînes alkyles dans les galeries de montmorillonite organophile(OMMT), nous avons calculé la longueur de la chaîne théorique de ces ions

alkylammonium lorsque les liaisons carbone-carbone sont toutes conformation trans. Cette longueur théorique de la chaîne étendue, L_t , a été calculée en utilisant l'équation IV.1.

$$L_t = 1,265 (n_c - 1) + 3 \quad \text{IV.1.}$$

$$n_c = 18 \longrightarrow L_t = 24.505 \text{ \AA}.$$

Equation.IV.1: longueur théorique (en Angstrom) d'un ion alkylammonium primaire dont toutes les liaisons carbone-carbone sont en conformation trans, d'après Cherardi [60].

L_t : Longueur théorique (en Angstrom) d'un ion alkylammonium.

$(n_c - 1)$: Nombre de groupement méthylène de la chaîne alkyle.

2.65 \AA : Longueur de chacune de ces unités méthylène et on ajoute la dimension du groupement méthyle de fin de chaîne. Selon Cherardi, la dimension de la tête polaire des ions alkylammonium primaires coïncide avec celle des cavités des feuilles. Nous n'en tenons donc pas compte dans ce calcul. Pour les ions alkylammonium quaternaire, qui possèdent une tête polaire plus volumineuse, il est nécessaire d'ajouter leur dimension (5 angströms) au terme droit de l'équation IV.1 [60].

Lorsque les chaînes alkyle adoptent une structure paraffinique, il est possible d'évaluer l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport au feuillet, cet angle α est calculé à partir de l'équation (IV.2). Dans cette équation d_{001} est la distance interfoliaire mesurée par des diffraction des rayons X. On y soustrait 12.65 \AA qui est la distance interfoliaire de la montmorillonite sodique.

$$\sin(\alpha) = (d_{001} - 12.65) / L_t \quad \text{IV.2.}$$

Equation.IV.2: Détermination de l'angle d'inclinaison des chaînes alkyle par rapport à la surface des feuillets [60].

CAHPITRE.IV: Résultats et Discussion

La valeur de la distance interfoliaire mesurée par diffraction des rayons X d_{001} , la longueur des chaînes L_t et l'angle d'inclinaison α sont présentés dans le Tableau IV.4. Pour la montmorillonite sodique (MMT-Na) et montmorillonite organophile (OMMT).

Tableau.IV.5: Angle d'inclinaison des chaînes, Alkylammonium α au sein du galerie de l'OMMT.

Echantillons	$d_{001}(A^\circ)$	$L_t (A^\circ)$	$\alpha (^\circ)$
MMT-Na	12.65	–	–
OMMT	32.76	24.5	55.35

L'angle d'inclinaison des chaînes octadécylammonium indique que la molécule d'octadécylammonium est orienté obliquement par rapport à la surface de la montmorillonite.

IV.2.2-Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Résultats

Les résultats de l'ATG pour OMMT sont résumés dans le tableau IV. 6 et ulistrés dans la figure IV.5.

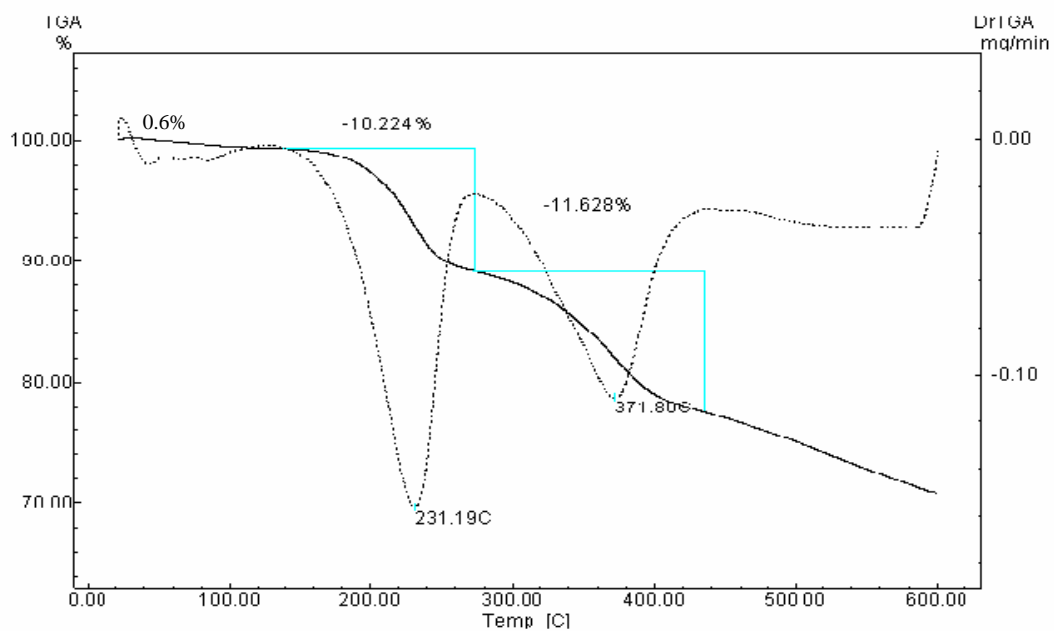


Figure IV.5: : Courbe ATG sous azote de l'OMMT.

→ **Tableau.IV.6:** Résultats de l'analyse thermogravimétrique pour OMMT.

Echantillon	1 ^{ere} perte		2 ^{ieme} perte		3 ^{ieme} perte	
	T(°C)	perte	T(°C)	perte	T(°C)	perte
OMMT	65	0.60%	231.2	10.2%	371.8	11.6%

b) Interprétions

La figure IV.4 montre que la courbe d'ATG est caractérisée par trois inflexions ou par trois pertes de masse essentielle, dans la première perte de masse à 65 °C correspond à la vaporisation de l'eau libre contenue cette montmorillonite. Une second perte de masse à 231.2°C est dûe à la dégradation des ions alkylammonium physisorbés sur les feuillets de la montmorillonite avec une perte de 10.2 %, attribuée à la dégradation des ions alkylammonium liés ioniquement avec les feuillets de la montmorillonite avec un perte 11.6% .

IV.2.3-Analyse calorimétrique (D.S.C)

L'analyse de D.S.C à fin d'essayer de repérer l'existence d'une changement dans la structure des galeries induits.

a) Résultats

Les résultats de D.S.C pour OMMT sont illustrés dans la figure IV.6, et résumés dans le tableau IV.6 .

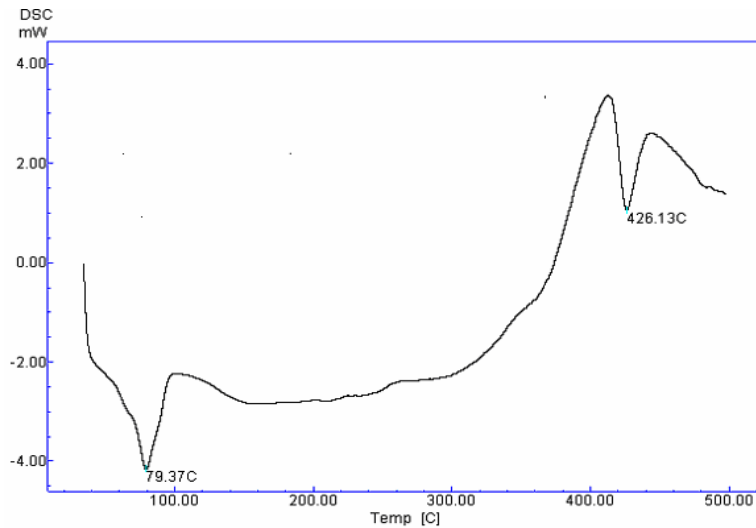


Figure .IV.6: Courbe DSC sous azote pour OMMT.

Tableau.IV.7: Résultats de la DSC pour OMMT.

Pics →		
Echantillon ↓	1 ^{ere} pic	2 ^{ieme} pic
OMMT	76.37°C	426.13°C

b) Interprétation

D’après la figure IV.5 l’échantillon fait apparaître un premier phénomène endothermique situé à la température de 76.37 °C , ce premier pic traduit le départ des eaux d’adsorption faiblement liées. Le Second pic endothermique présent à 426.13°C, traduit la décomposition des ions alkylAmmonium lies avec les feuillets de la montmorillonite.

IV.2.4-Analyse par l'infra -rouge à transformée de Fourier (IRTF)

a) Résultats

Les Résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ont été résumés dans le tableau IV.8 et les spectres correspondants sont donnés par les figures IV.7 et IV.8 :

Tableau.IV.8: Principales bondes d'absorption de MMT et OMMT d'étendue spectrale (400-4000 cm^{-1}) IRTF.

Type de vibration	$\nu_{\text{OMMT}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{MMT}}(\text{cm}^{-1})$
M-OH (ν_s) forte	3625,9	3627,9
H-OH (ν_s) moyen	---	3463,9
N-H Amine primaire (ν_a)	3259,5	---
N-H Amine primaire (ν_s)	2372,3	---
-CH ₂ - (ν_a)	2918,1	---
-CH ₂ - (ν_s)	2850,6	---
N-H faible	1382,9	---
H-OH moyen	1620,1	1643,2
Al-OH faible	916,1	916,1
Si-O et Si-O-Si forte	1031,8	1031,8
Si-O-Al	522,7	522,7
	690	
Si-O	462,9	462,9

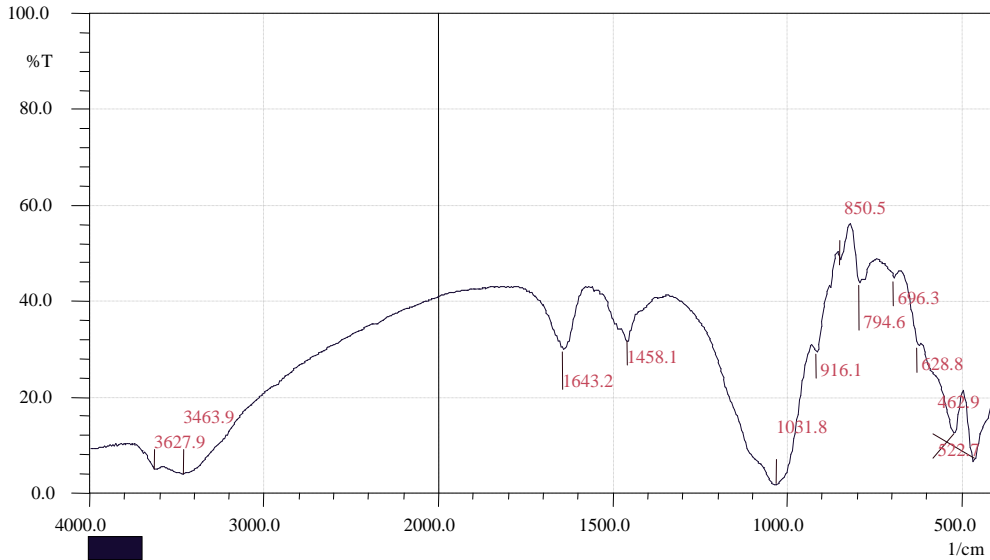


Figure.IV.7: Spectres IRTF de MMT-Na.

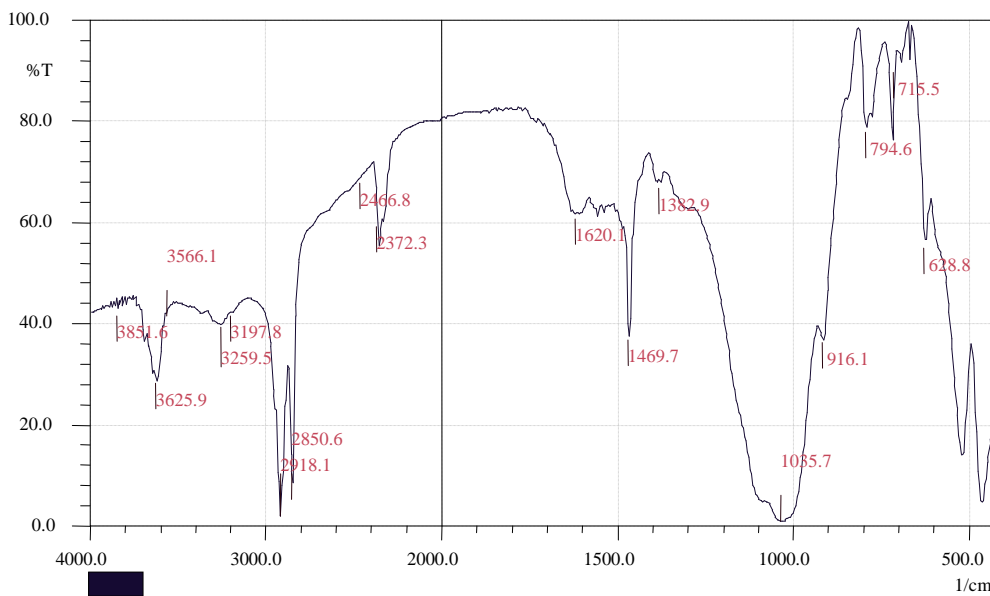


Figure.IV.8: Spectres IRTF d'OMMT.

• Bandes d'adsorption des échantillons à caractère minéral [61].

Les formules structurales des argiles font apparaître des liaisons de type Si-O , Si-OM , M-OH avec (M :Al ,Mg ou Fe) ,ainsi qu'un grand nombre de groupements susceptibles de s'entourer de molécule d'eau .

1) Groupements OH

Les vibrations dues aux hydroxyles se définissent dans trois domaines spectraux .

- vibration de valence OH entre 2800 et 3700 cm^{-1} .
- Vibration de déformation angulaire de la molécule vers 1600 –1700 cm^{-1} .
- Vibration de déformation M^{IV} OH ,dans la région 910-950 cm^{-1} .

2) Liaisons Si-O

Cette bande de vibration apparaît à 464 cm^{-1} .

3) Groupement Si-O-Al

Dans les montmorillonites, les vibration de déformation Si-O-Al se manifestent par deux pics à 522 et 690 cm^{-1} .

• Bande d'absorption des échantillons à caractère organique[62].

1) Liaison C-H

Cette bande de vibration dûe au type de groupement s' attache avec l'hydrogène :

-Groupement -CH₂-

Elongation de valence asymétrique à 2925 cm^{-1} forte.

Elongation de valence symétrique à 2850 cm^{-1} forte.

-Groupement -CH-

Elongation de valence à 2890 cm^{-1} .

- Groupement -CH₃

Elongation de valence asymétrique à 2918 cm^{-1} forte.

Elongation de valence symétrique à 2850 cm^{-1} forte.

2) Groupement -NH₃⁺

-Vibration de valence de -N-H : asymétrique à 3500 cm^{-1} forte.

Symétrique à 3410 cm^{-1} forte.

Symétrique à 2300 cm^{-1} faible.

- vibration de déformation à 1600 et 1390cm^{-1} .

b) Interprétations

La méthode spectroscopie IRTF est choisi pour voir les modification apportées par le greffage de l'alkylammonium ($\text{C}_{18}\text{-NH}_3^+$) sur la montmorillonite (MMT). Cette méthode possède une sensibilité suffisante pour permettre la distinction entre les bondes de vibrations caractéristiques de l'attachement alkylammonium ($\text{C}_{18}\text{-NH}_3^+$) avec MMT dû à une modification chimique de l'argile (MMT). On voit nettement la présence de plusieurs pics d'absorption, 3259 cm^{-1} (N-H), 2372.3cm^{-1} (N-H) et 2918cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), qui caractérisent la présence de l'alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (MMT) Figure IV.6 [63].

IV.3 -Caractérisation de nanocomposites P.E.B.D /OMMT

IV.3.1-Diffraction des rayons X

a) Résultat

Les résultats de caractérisation par diffraction des rayons x sont illustrés dans la figure IV.9.

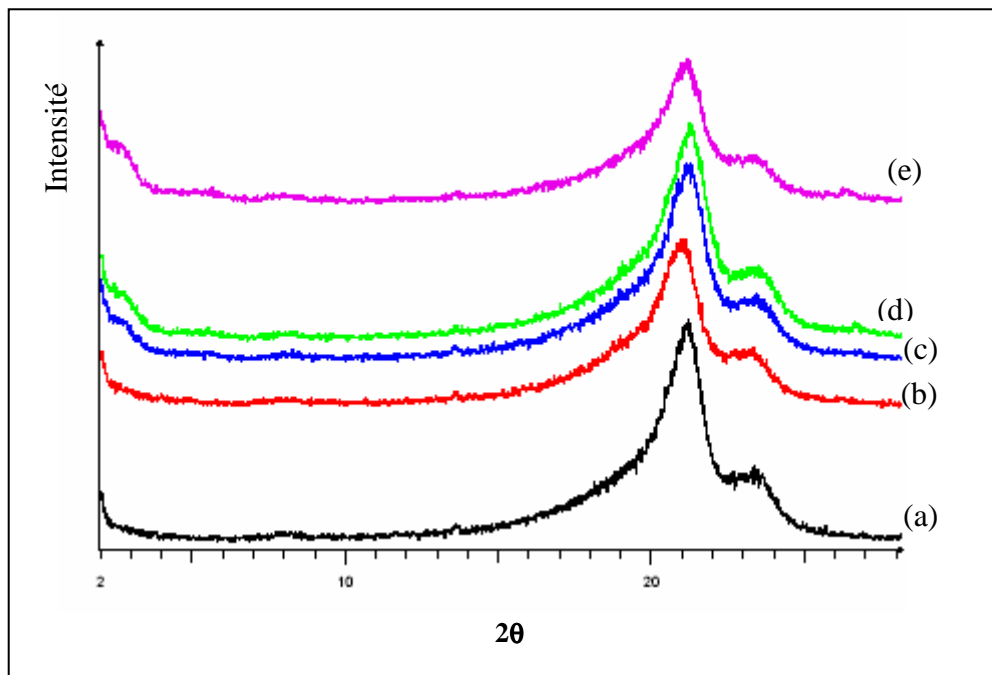


Figure.IV.9: Spectre DRX pour : a) PEBD-0 % OMMT
b) PEBD-2% OMMT , c) PEBD- 4% OMMT
d) PEBD-5% OMMT , E) PEBD-10% OMMT.

b) Interprétation

Le graphe (b) ne montre pas des pic (001), chose qui nous laisse prévoir une exfoliation totale. Par contre, les graphes (c), (d), (e) montrent un pic (001) très faible, l'explication que nous avançons à ce phénomène est l'obtention d'une partie exfoliée et d'une partie intercallée. On observe aussi d'après la figure (IV.10), que le taux de OMMT peut avoir un effet sur la cristallinité du PEBD. Cette nouvelle structure donne d'autres propriétés thermiques et mécaniques dont l'industrie a besoin.

La superposition des spectres de DRX des cinq échantillons, montre l'apparition d'un pic à $2\theta = 21^\circ$, correspondant à $d =$ qui indique la présence d'une impureté a été utilisé durant la préparation du polymère.

IV.3.2-Analyse thermogravimétrique

a) Résultats

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de montmorillonite à des polymères est la stabilité thermique qu'on évalue généralement par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte.

Les résultats de l'ATG sont ulistrées dans la figure IV.10 et résumées dans le tableau IV.9.

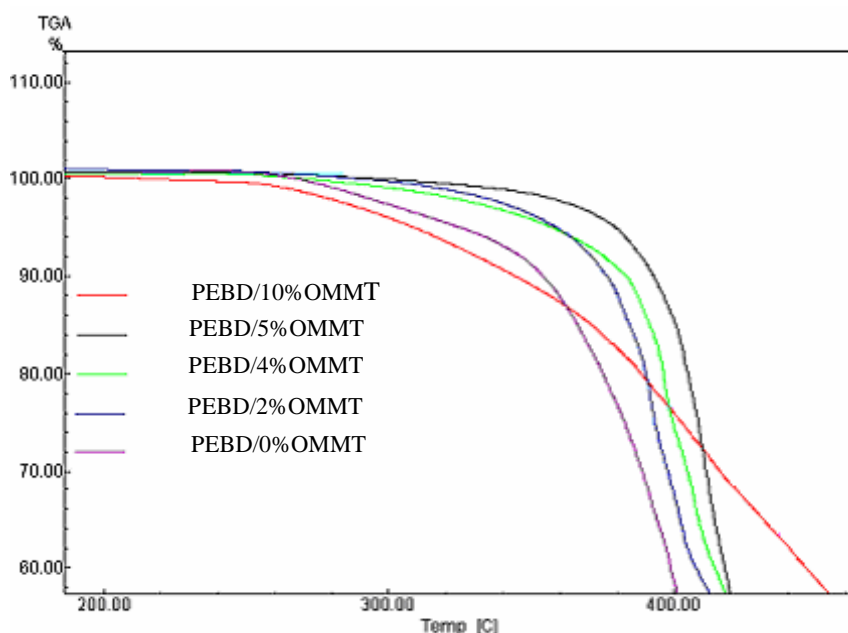


Figure .IV.10: : Courbe ATG sous azote pour les différentes échantillons PEBD/ %OMMT.

Tableau.IV.9: température de dégradation de PEBD/ %OMMT à différents pourcentage de perte : 10%, 20%, 40%, pour des concentrations différentes de OMMT.

Température de dégradation PEBD/%OMMT Echantillons ↓	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{40%} (°C)
PEBD 0%	352.65	373.28	399.31
PEBD2%	377.95	390.10	408.11
PEBD4%	385.07	396.00	413.68
PEBD5%	393.05	404.47	416.99
PEBD10%	377.55	396.00	435.17

Figure.IV.11: Température de décomposition du PEBD non chargé et de nanocomposites contenant 2%, 4%, 5% et 10% de OMMT.

b) Interprétations :

D'une manière générale, la température de dégradation est augmentée après l'incorporation de OMMT entre le silicate lamellaire.

Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante du pourcentage et de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère. D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.9 et la figure IV.12, on observe une amélioration de 40.4 °C de la température de dégradation pour 10% de perte de masse et une amélioration de 31.2°C de la température de dégradation pour 20% de perte de masse du polyéthylène (PEBD) en introduisant 5 % de OMMT.

L'amélioration de la stabilité thermique est attribuée à la formation d'une couche protectrice à la surface du matériau[52].

IV.3.3-Analyse calorimétrique (D.S.C)

a) Résultats

les résultats de D.S.C pour les différents échantillons PEBD/ %OMMT sont ulistrés dans les figures suivantes :

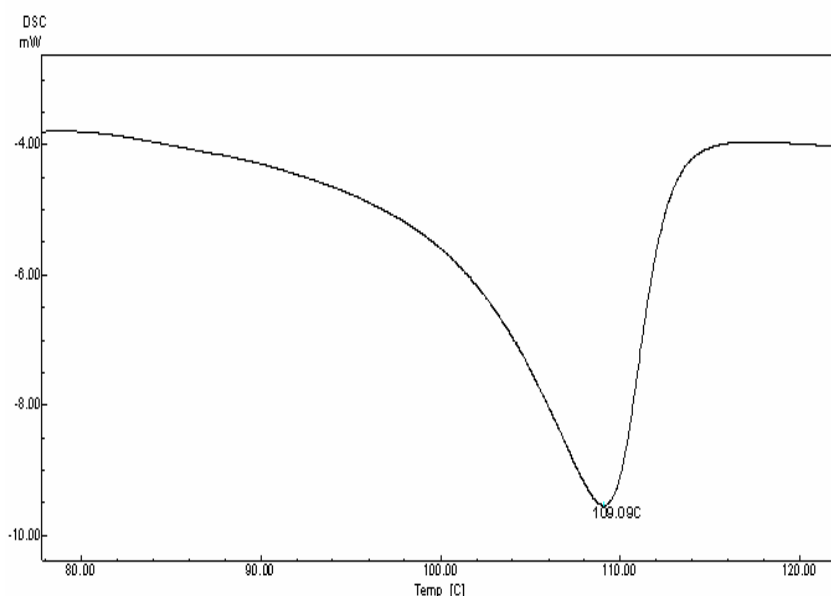


Figure.IV.12: Courbe DSC pour PEBD/ 0%OMMT sous azote.

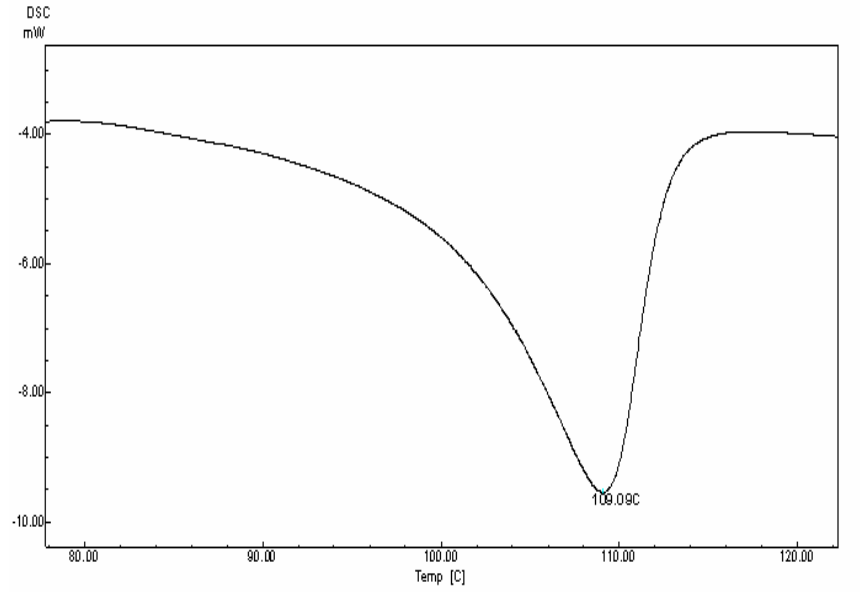
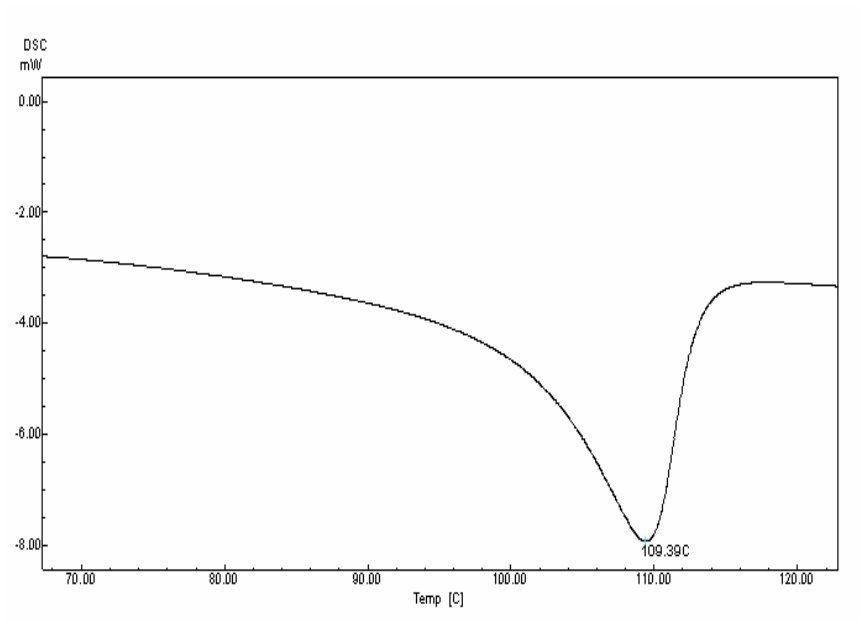


Figure.IV.14: Courbe DSC pour PEBD/ 4%OMMT sous azote.

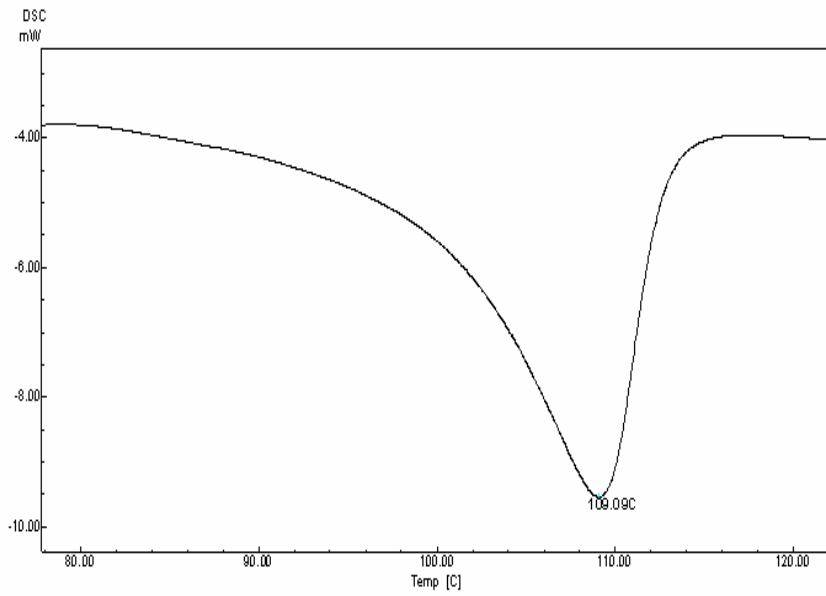


Figure.IV.15: Courbe DSC pour PEBD/ 5% OMMT sous azote.

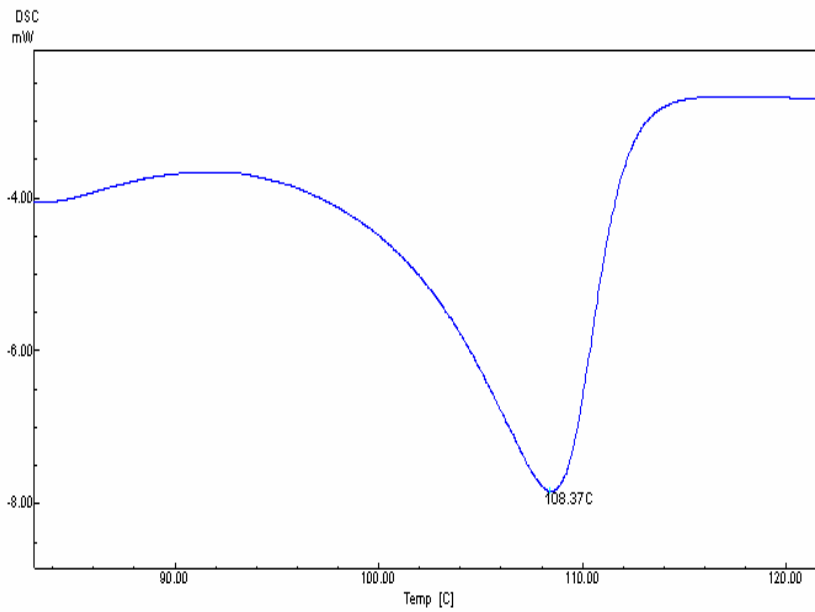


Figure.IV.16: Courbe DSC pour PEBD/ 10% OMMT sous azote.

b) Interprétations

les cinq types d'échantillons font apparaître un seul pic endothermique se situant à la température 108 °C, ce pic traduit la température de fusion du PEBD. D'après les figures IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16 .

IV.3.4- Analyse par l'infra -rouge à transformée de Fourier (IRTF)

a) Résultats

Les Résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ont résumés dans le tableau IV.10 et les spectres correspondants sont donnés par les figures suivantes :

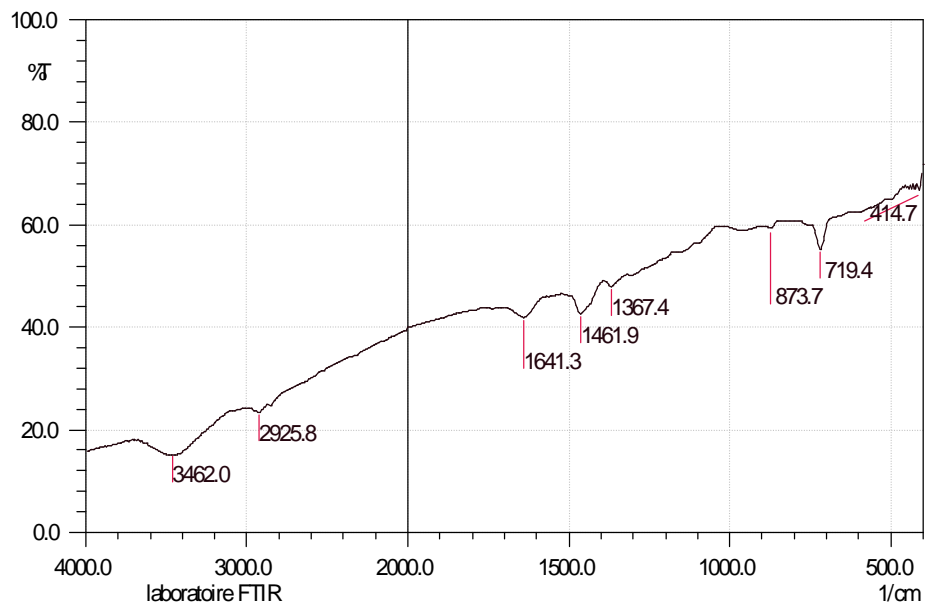


Figure.IV.17: Spectres IRTF pour PEBD/0% OMMT.

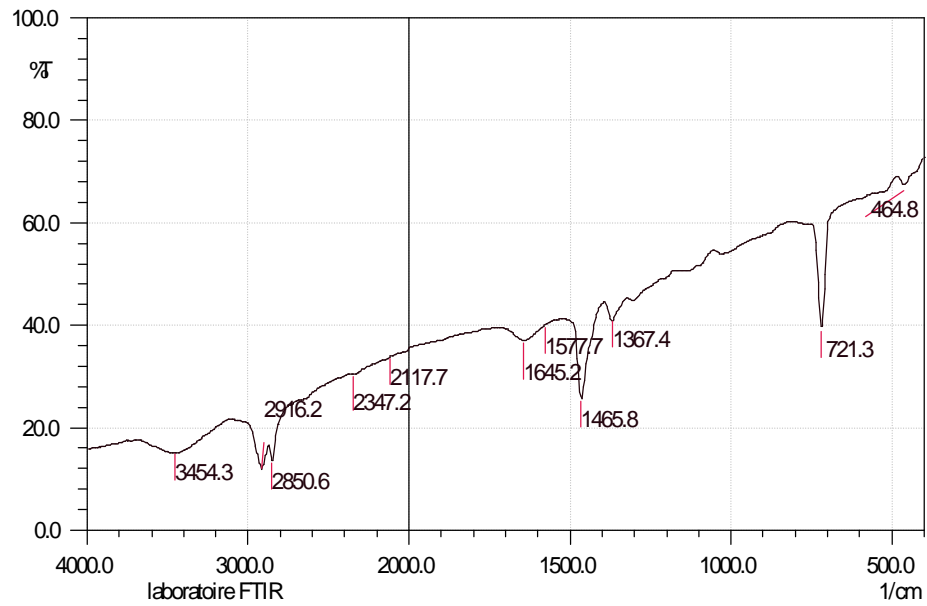


Figure.IV.18: Spectres IRTF pour PEBD/2% OMMT.

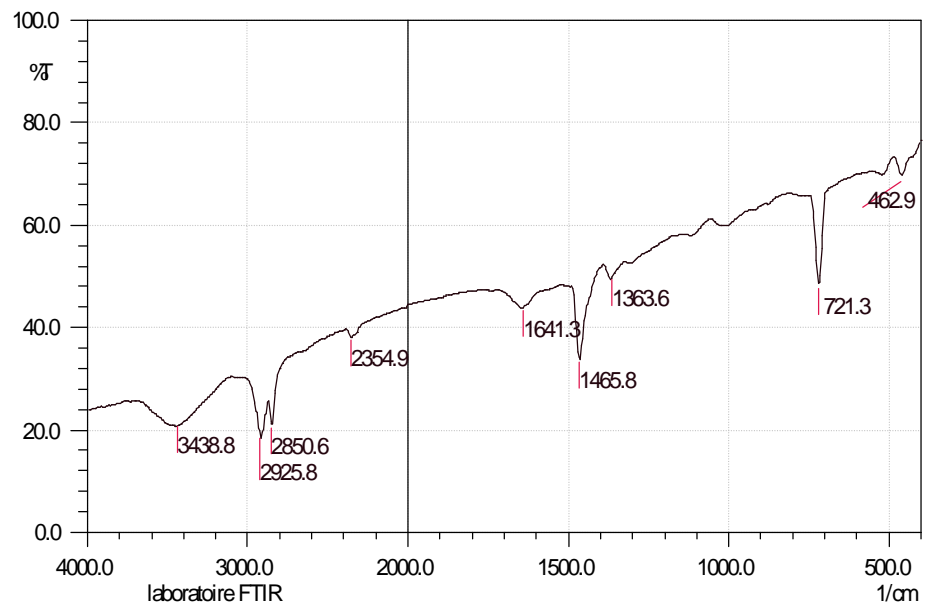


Figure.IV.19: Spectres IRTF pour PEBD/4% OMMT.

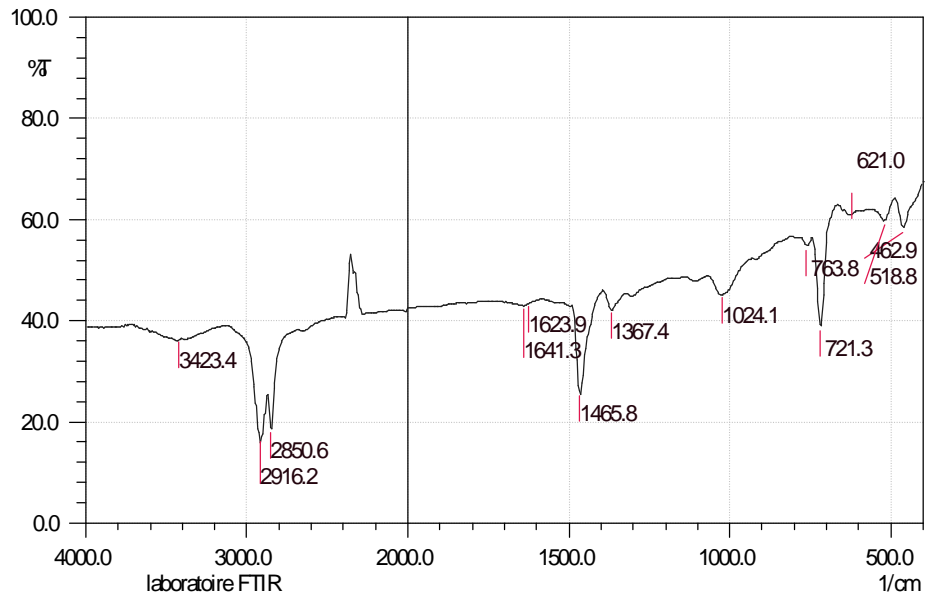


Figure.IV.20: Spectres IRTF pour PEBD/5% OMMT.

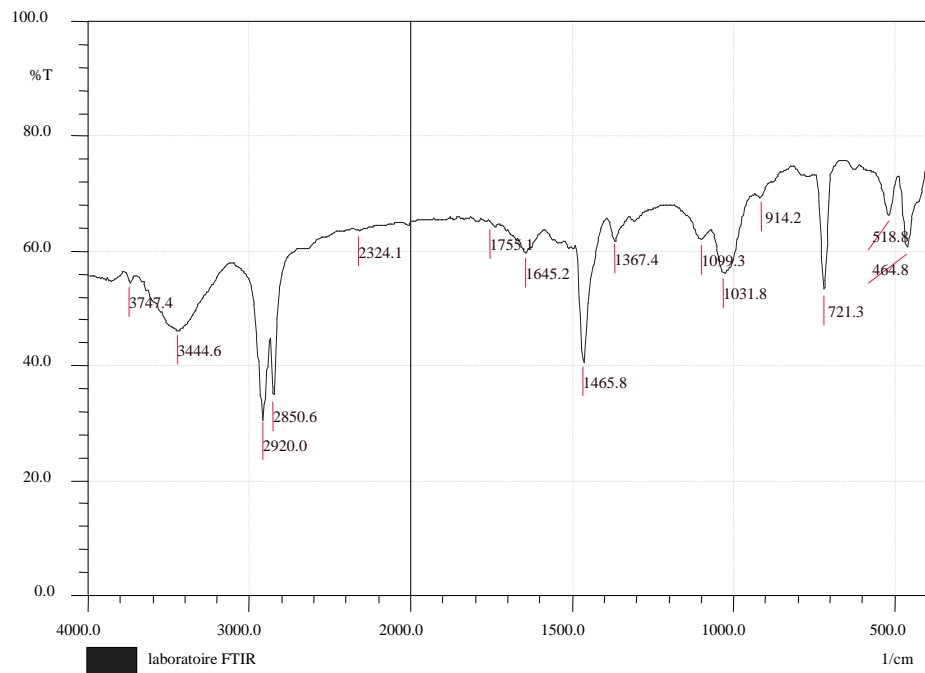


Figure.IV.21: Spectres IRTF pour PEBD/10% OMMT.

Tableau.IV.10: Principales bandes d'absorption dans L'IRTF PEBD/%OMMT [59].

Type de vibration	$\nu(\text{cm}^{-1})$ PEBD/0%OMMT	$\nu(\text{cm}^{-1})$ PEBD/2%OMMT	$\nu(\text{cm}^{-1})$ PEBD/4%OMMT	$\nu(\text{cm}^{-1})$ PEBD/5%OMMT	$\nu(\text{cm}^{-1})$ PEBD/10%OMMT
M-OH	-----	-----	-----	-----	3747.4
H-OH(ν_s)	3462.0	3454.3	3438.8	3473.6	3473.6
-(CH ₂)- (ν_a)	2925.8	2916.8	2925.8	2916.2	2920.6
-(CH ₂)- (ν_s)	2800	2850.6	2850.6	2850.6	2850.6
-(CH ₂)- (δ)	1461.9	1465.8	1445.8	1465.8	1465.8
-(CH)-	1367.4	1367.4	1363.6	1371.4	1367.4
Si-O et Si-O-	-----	1002	1003.1	1028	1099.3
Si Si-O- Al	-----	511.7	522	518.8	518.5
Si-O	-----	464.9	462.9	464.8	464.8
N-H(ν_s)	-----	2347.2	2354.9	2354.9	2324.1

b)Interprétations

D'après les résultats des spectres Infra-rouge des PEBD/%OMMT, on observe la présence de plusieurs pics d'absorption qui caractérisent la bonne dispersion de l'argile MMT dans la matrice PEBD, c'est à dire les valeurs suivantes, 1002, 511 et 464.9 cm^{-1} caractérisant successivement les liaisons :Si-O-Si, Si-O-Al et Si-O, qui constituent les feuillets de l'argile MMT-Na exfoliés. Une autre remarque d'être citée, malgré les différents traitements qu'a subi l'argile brute (échange cationique, purification, intercalation du polymère), les principales pics n'ont été modifiés traduit aucune modification chimique[61, 59].

IV.3.5-Resitence à la traction

a)Résultats

Les résultats des tests de résistance à la traction pour PEBD/%OMMT sont résumés dans le tableau IV.11:

Tableau.IV.11: Résultats des tests de résistance à la traction pour PEBD/%OMMT.

Formulation	F ₁	F ₂	F ₃	E ₁	E ₂	E ₃	G _m
PEBD/ 0%OMMT	25	25,6	25,3	0,75	0,76	0,73	13,93
PEBD/ 2%OMMT	27,8	28,1	27,6	0,71	0,73	0,69	15,68
PEBD/4%OMMT	33,5	32,2	34,2	0,72	0,69	0,73	18,72
PEBD/5%OMMT	35,2	36,4	37,9	0,73	0,75	0,77	19,46
PEBD/10%OMMT	42	42,2	40,8	0,78	0,78	0,76	21,54

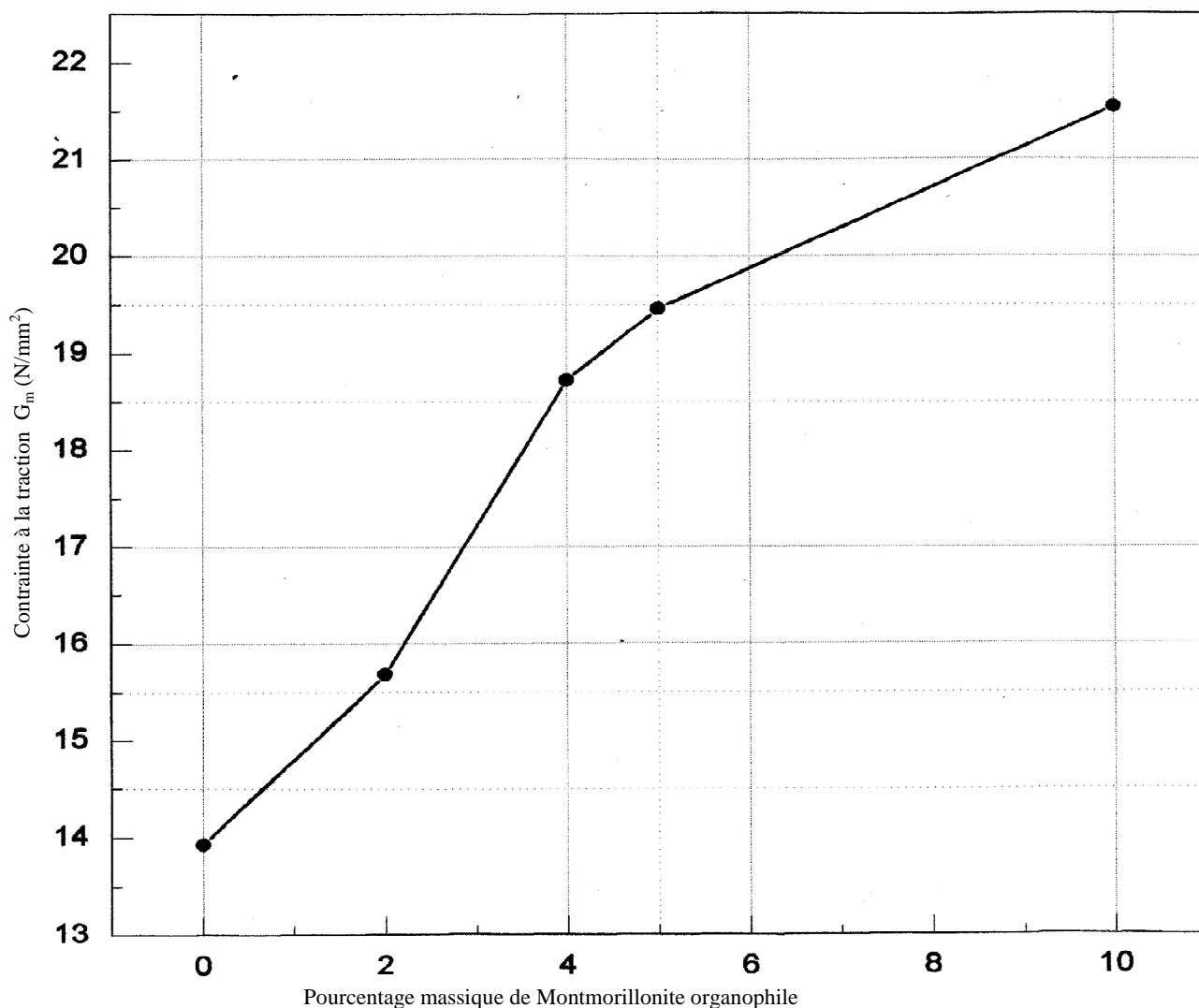


Figure.IV.22: Résistance à la traction du PEBD non chargé et de nanocomposites contenant 2%, 4%, 5% et 10% de OMMT.

b)Interprétation

D'après les résultats d'après obtenus par l'essai à la traction, on constate que cette dernière augmente avec le pourcentage de la montmorillonite modifiée(OMMT). Jusqu'à 5%, la pente de la courbe IV.24 est très grande. Au delà 5% de charge, la pente commence par diminuer.

En calculant le pourcentage d'augmentation de la contrainte pour un taux de charge de 5% :

$$\% \text{ augmentation} = \frac{G_{5\%} - G_{0\%}}{G_{0\%}} = \frac{19.5 - 14}{14} \cdot 100 = 40 \% . \quad (\text{IV.2})$$

On constate que l'introduction de 5% de charge modifiée(OMMT), provoque une augmentation d'environ 40% dans les propriétés mécanique, chose qu'en ne concevoit pas dans les composites conventionnels.

4) Conclusion

D'après les résultats expérimentaux, on peut conclure que :

- Il y a un échange cationique entre la montmorillonite et l'octadécylammonium, avec l'augmentation de la distance interfoliaire de la montmorillonite de 12.65 Å jusqu'à 32,32 Å.
- L'intercalation du polymère PEBD dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite donne une structure partiellement exfoliée; une dispersion de l'argile dans la matrice PEBD.
- D'après les courbes de cristallinité(DSC, DRX), on obtient une meilleur cristallinité pour 5% de OMMT dans la matrice PEBD.
- On obtient une melleure stabilité thermique pour une très faible proportion en poids de OMMT (5%) dispersée, et une amélioration de la résistance à la traction pour un pourcentage de 10% par rapport à la matrice initiale PEBD.

Conclusion générale

Le travail que nous venons d'exposer dans ce modeste mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de nanocomposites PEBD/OMMT par la méthode de l'intercalation du polymère fondu.

Nous avons travaillé sur trois échantillons :

- 1) à caractère minéral à savoir : la montmorillonite sodique de HAMMAM BOUGHRARA
- 2) à caractère organo-minéral à savoir : octadecylammonium montmorillonite (OMMT)
- 3) nanocomposites polyéthylène basse densité / octadecylammonium montmorillonite (PEBD/OMMT)

L'échantillon de base est la montmorillonite sodique de HAMMAM BOUGHRARA caractérisée thermiquement (ATG, DSC) et par DRX pour déterminer sa distance interfoliaire et son comportement structural.

Cette montmorillonite a été soumise à un échange cationique avec l'octadecylammonium ($C_{18}\text{-NH}_3^+$), pour obtenir l'octadecylammonium montmorillonite comme organophile (organique-inorganique). On a aussi caractérisé cette dernière par ATG, DSC et DRX. D'après les résultats de DRX, on a constaté l'augmentation de distance interfoliaire après l'échange cationique avec l'octadecylammonium de 12.65 \AA jusqu'à 32.32 \AA . Cette augmentation facilite l'intercalation d'une quantité importante du polymère PEBD dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Les analyses spectrales IRTF et DRX montrent une bonne dispersion de la montmorillonite dans la matrice PEBD. La DRX pour les différents échantillons PEBD/%OMMT prévoit une structure partiellement exfoliée, caractérisée par des propriétés mécaniques et thermiques très importantes. On obtient une meilleure stabilité thermique, une augmentation d'environ 40 % dans les propriétés mécaniques et une meilleure cristallinité pour une très faible proportion en poids OMMT dispersée de 5%, par rapport à la matrice initiale PEBD.

L'amélioration de ces deux propriétés donnent de grandes perspectives en terme d'utilisation de ces matériaux en industrie.

Abréviation

- MMT:** Montmorillonite.
- MMT-Na :** Montmorillonite sodique.
- OMMT:** Octadecylammonium montmorillonite.
- PEBD:** Polyéthylène basse densité.
- ATG:** Analyse thermogravimétrique
- DSC:** Scanning différentielle calorimétrique.
- DRX:** diffractions des rayons X.
- IRTF:** Infra-rouge transformée de Fourier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1-A. Okada, M.Kawasum, A.Usuki, Y.Kojima, T.Kurauchi, O.Kamigaito, Nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., 171, 45-50, 1990.
- 2-A.Melouki, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride organo-ménirial, thèse de magister, 1998, Université de Sétif, Alger.
- 3 -W.C.Knight, Engin. Miner. Jour. Vol. 66, 491, 1898
- 4 -D. Damour, S. Salevetat, Anal. Phys. Chim. Vol. 21, 3781, 847.
- 5 -G. Aubert, Précis de minéralogie, Edit: Masson, Paris, 1978, p111.
- 6 -M. Dérrière, La bentonite, Les argiles colloïdales et leurs emplois, Edit: Dunod, Paris, 1943 .
- 7 -U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonit, Zeolit. Krist. 861, 340, 1933.
- 8 -U. Hofmann, Zéolit. Krist. 98A, 299, 1937.
- 9 -E. Marshall, Zéolit. Krist. 91A, 443, 1937
- 10 -B. Hendtiks, J. Geol. Vol. 50. 276 ,1942, London.
- 11-H. Edlmann, L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417, 1940.
- 12 -G. Berger, Jour. Chem.Vol. 38, 42. 1941.
- 13 -G. Brozn, the X-ray identificqtion and crystal structures of clay minerals, 2ndEd., Mineralogical Society, 1972, p 192.
- 14 -L. Lepluart, Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse polymère et composites, Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon, 2002.
- 15 -R. C. Mackenzi, the montmorillonite differential thermal curve, 14-15, 1957.
- 16 -M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, 1992, p175.
- 17 -T. Cseri, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réaction organique, Thèse de doctorat, Lyon, France, 1995, p130.
- 18 -C. Abdelouahab, Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II). Thèse de magister, USTHB, 1987,p50.
- 19 -E. P. Giannelis et al. [a] Chem.Mater, 8, 1728. [b] Adv. Mater. 8: 29, 1996, [c] T.J.Pol.Sci.B:38:1595, 2000.

- 20** - A. Usuki, M. Kawasuni, Y. Kojima, A. Okada, T. Kuranchi, and O. Kamigato, Swelling behavior of montmorillonite cation-exchange for ω -amino acids by ϵ caprolactam, *J.Mater.Res.* , 8, 1174-1178, 1993.
- 21** -E. Busenberg , C.V. Clemency, Determination of the cation-exchange capacity of clays and soil using ammonia electrode, *clays and clay minerals*, 21, 231-215, 1973.
- 22** - J. W.Jordan, organophilic bentonites, *J.Phys. Colloid Chem.*, 53, 294-306, 1949.
- 23**-A. WeissJ, organic derivatives of mica-type layer silicates, *Angew.Chem.internat.Edit.*, 2, 134-143, 1963.
- 24** -E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, 2 nd Ed., New York, 1991.
- 25** - M. Mortlund, J. I.Mellor, conductometric titration of soils of cation-exchange capacity, *soil.Soc. Procm* . 18, 363- 364, 1954.
- 26** -T. Lan, P. D. Kaniration, T. J. Pinnavau, Mechanism of clay **tactoid** exfoliation in epoxy-clay nanocomposites, *Chem. Mater*, 7, 2144-2150, 1995.
- 27** -F. Marme, "synthèse et caractérisation de solide acide à base de matériaux lamellaires, thèse de doctorat, Lyon I, France 1995, p158.
- 28** - E. Weaver, L. Polar, *The Chemistry of clay minerals*, Amisterdam, 1937, p224.
- 29** -M. Barrer, Mc. Lead, *Zéolite and clays minerals sorbents and molecular sieves*, Acadimic press, london, 1978.
- 30** -J. H. Purnnel, *Pillared layered structure*, Englund, 1990, p110.
- 31** -M. Chaimberg, R. Parnas, Y. Cohen, *Jour. Polym. Sci*, Vol. 37, 2921, 1989.
- 32** -H. W.Vender Marel, H.Bentel spacher, *Atlas of infraed spectroscopy of clay Minerals and their admixtures*. Amsterdam, 1996, 396.
- 33**-C. A. Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers? *Polymre perprint*, 42, 392, 2001.
- 34**-T. J. Pinnavaia, T.Lan, P. D.Karivatna, Z. Wang, H.Shi, clay-reinforced epoxy nanocomposites :Synthesis, properties and mechanism of formation, *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*, 74, 117-118, 1996.
- 35** -T. Lan, P. D. Karivatna, J. T. Pinnavaia, On The nature of polyamide-clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6, 573-575, 1994.
- 36** -C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered sillicates, *Macromool, Chem. Phys.*, 200, 661-670, 1999.

- 37** -G. Lagaly, introduction : form clay mineral-polymer interaction to clay mineral-polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, 15, 1-9, 1999.
- 38** -N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide) –clay blends prepared using water as solvent. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 573-581, 1997.
- 39** -S. Zhiqi Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites. *Journal of Australian Ceramic Society*, 2, 1-6, 1998.
- 40**-L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. *Polymer*, 35, 15, 3296-3304, 1994.
- 41** -B. Gherardi, A. Tahani, P. Levitz, F. Bergaya, Sol/gel phase diagrams of industrial, organo-bentonites in organic media. *Appl. Clay Sci.*, 11, 163-170, 1996.
- 42** -A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* 8, 5, 1179-1184, 1993.
- 43** -M. K. Akkapeddi, Glass fibre reinforced polyamide 6 nanocomposites. In *Polymer composites '99 Proceedings*, lac delage, Quebec, Canada, 169-182, October 1999.
- 44** -L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, Studies on Nylon 6/clay nanocomposites by melt intercalation process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1133-1138, 1999.
- 45** -D. M. Lincoln, R. D. Vai, Z. G. Wang, B. S. HSIAO, R. Krishnamoorti, Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6 / montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 42, 9975-9985, 2001.
- 46** -F. J. Medellin-Rodriguez, C. Burger, B. S. Hsiao, B. Chu, R. Vaia, S. Phillips, Time resolved shear behavior of end-terminated Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. *Polymer*, 42, 9015-9023, 2000.
- 47**-X. Lu, Q. WU, Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites, *J. Eur. Polym.*, 38, 1383-1389, 2000.
- 48**-R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanocomposites by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, 5, 1694-1696, 1993.
- 49**- Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Y. Wang, Y. C. Ke, Z. N. Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 2063-2068, 1999.
- 50**-S. Wang, C. Long, Q. Li, Z. Qi, Synthesis and properties of silicone rubber /organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1557-1561, 1998.

- 51** -Y. Yang, Z. K.Zhu, J. Yin, X. Y. Wang, Z. E. Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. *Polymer*, 40, 4407-4414, 1999.
- 52**-S. D. Burnside, E. P. Giannelis, Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, 1597-1600, 1995.
- 53**-Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of Nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 5, 1185-1189.
- 54**-N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrid based on modified polypropylene and organophilic clay. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1918-1922, 2000.
- 55**-T. Lan, P. D. Karivatna, J. T. Pinnavaia, synthesis, characterization and mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*, 71, 527-528, 1994.
- 56**-K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, Synthesis and characterisation of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Elsevier, polymer*, 42, 9819-9826, 2000.
- 57** -Fiche technique de l'ENIP(Sonatrach) de SKIKDA
- 58** -H. Wvander Marel , H. Beutelspacher, Atlas of Infrared spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, 396, 1996.
- 59**-A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Edit : Dunod, Paris, 1964.
- 60**-B. Gherardi, Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat, chimie-physique, Université d'Orléans, 1998, 160 p.
- 61**-A. Boldirev, Spectres infrarouge des minéraux, Edit., Nedra, Moscou, 1976.
- 62**-H. Little, Infrared spectra of adsorption species, Academic Press. London-New-York,1966.
- 63**-J. Marcelo, R. Cabrol, P. Carlos, De Pauli. Clay and clay minerals, Vol. 38, 4, 1990