

# Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Numéro de série : .....

Numéro d'inscription : .....

## Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT EN SCIENCE

**Spécialité:** Chimie

**Option:** Chimie des matériaux

THEME

Etude Structurale des Nano composites à base de  
copolymères [Polystyrène-Polymethyl  
Méthacrylate]/Montmorillonites fractionnées et des  
Alkyls ammonium

Présenté Par

LADJAL Naziha

Soutenue le : 11 /07/ 2018

Devant le jury composé de:

<u>Nom &amp; Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
N. LATELLI	Professeur	Uni. de M'sila	Président
B. ZIDELKHEIR	MCA	Uni. de M'sila	Encadreur
A. BENYAHIA	MCA	Uni. de M'sila	Examineur
L. BENMEKHBI	MCA	Uni. de Constantine 3	Examineur
N. OUDDAI	Professeur	Uni. de Batna 1	Examineur
A. MESSAOUDI	MCA	Uni. de Batna 1	Examineur

Année Universitaire : 2017/2018

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail A:

*Mon père : « Nadir »*

*Ma mère : « Zinebe »*

*Mon cher mari Smail*

*Ma petit prince Mohamed Oubay*

*Mes sœurs et mes frères*

*La famille de mon marie...*

## Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail. Ce travail a été réalisé aux Laboratoires de Chimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed-Boudial, M'sila, Algérie.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur **ZIDELKHEIR Belkacem** maitre de conférence A à l'université Mohamed-Boudial, M'sila, d'avoir accepté d'être l'encadreur de cette thèse et pour son soutien, son encouragement, son implication entière dans le travail, pour la confiance qu'il m'a toujours accordé, ses conseils, ses compétences scientifiques et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse.

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie beaucoup madame LATELLI Nadjia Professeur à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma très vive gratitude.

Je remercie vivement monsieur BEN YAHIA Azzedine maitre de conférence. A à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner cette thèse et pour son aide, sa disponibilité, son soutien et sa gentillesse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier madame OUDDI Nadia Professeur à l'université Batna.1, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur Lotfi BENMEKHBI Maitre de Conférence A à l'université de Constantine.3., d'avoir accepté d'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur MESSAUDI Abdelatif maitre de conférence .A. à l'université Batna.1., d'avoir accepté d'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie également Mr : Hamrit Samir, Balli Ibrahim, Aissa, Bachari et madame Hanane pour sons aides.

Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente.

# Sommaire

# SOMMAIRE

<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>I</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>II</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>V</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les argiles.....	5
I.1. Définition et classification des argiles.....	5
I.2. La famille largement utilisée dans la préparation des nanocomposites.....	6
I.3. La montmorillonite.....	7
I.3.1. Le feuillet élémentaire .....	8
I.3.2. La particule primaire.....	8
I.3.3. L'agrégat.....	8
I.3.4. Echange cationique.....	9
I.3.4.1. Mécanisme d'échange cationique.....	9
I.3.4.2. La capacité d'échange cationique.....	10
I.3.5. La surface spécifique.....	11
I.3.6. Densité de charge de surface.....	11
I.4. Agents compatibles avec les composites (polymères).....	12
I.4.1. Définition.....	12
I.4.2. Les ions alkylammoniums.....	12

I.4.3. Silane.....	15
I.5. Les Polymères couramment utilisés dans la synthèse des nanocomposites.....	15
I.5.1. Thermosets.....	16
I.5.1.1. Époxydes.....	16
I.5.1.2. Polyesters insaturés.....	17
I.5.2. Thermoplastiques.....	18
I.6. Morphologie des nanocomposites.....	18
I.7. Préparation des Nanocomposites polymère/argile.....	19
I.7.1. Polymérisation in situ.....	19
I.7.2. Utilisation des solvants (solvatation).....	21
I.7.3. Mélange à l'état fondu.....	23
I.8. Applications des nanocomposites à matrice polymère.....	25
Références bibliographique.....	27

## **Chapitre II**

### **Matérielles et Méthodes**

II. Introduction.....	35
II.1. Protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des matériaux.....	35
II.1.1. Préparation de la montmorillonite sodique.....	36
II.1.2. Préparation de la montmorillonite sodique fractionnée.....	36
II.1.3. Préparation d'organomontmorillonites.....	36
II.1.4. préparation des Nanocomposites par la méthode de polymérisation in situ....	37
II.1.4. 1. Synthèse des nanocomposites: poly méthyle méthacrylate / organomontmorillonite (PMMA/OMMT).....	38
II.1.4. 2. Synthèse de nanocomposites par copolymérisation du méthyle méthacrylate et styrène /ODA-MMT : P (MMA / St)/OMMT .....	38
II.2. Méthodes de caractérisation.....	39

II.2.1 DRX.....	39
II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	41
II.2.3. Microscope à force atomique (AFM).....	44
II.2.4. Méthodes d'analyses thermiques .....	45
II.2.4.a. Analyse thermique gravimétrique, ATG.....	45
II.2.4.b. Analyse thermique différentielle (ATD).....	46
II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
Références bibliographique.....	48

### **Chapitre III**

#### **Résultats et discussion**

III.1. Résultats de caractérisation des organomontmorillonites élaborés .....	50
III.1.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX).....	50
III.1.2. Résultats d'IRTF.....	52
III.1.3. Résultats d'analyse thermique.....	53
III.1.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG).....	53
III.1.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	57
III.1.4. Résultats d'AFM.....	58
III.1.5. Conclusion.....	59
III.2. Résultats de caractérisation des nanocomposites élaborés.....	60
III.2.1. Résultats de caractérisation des nanocomposites: poly méthyle méthacrylate /organomontmorillonite (PMMA/ODA-MMT).....	60
III.2.1.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX).....	60
III.2.1.2. Résultats de Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	62
III.2.1.3. Résultats d'Analyse thermique.....	64
III.2.1.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG) ...	64
III.2.1.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	70

III.2.1. 4. Résultats d'IRTF.....	72
III.2.2. Caractérisation des nanocomposites élaborés par copolymérisation du méthyle méthacrylate et styrène/organoargile : P (MMA/St)/ODA-MMT.....	73
III.2.2.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX).....	73
III.2.2.2. Résultats de Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	74
III.2.2.3. Résultats d'Analyse thermique.....	76
III.2.2.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG).....	76
III.2.2.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	83
III.2.2. 4. Résultats d'IRTF.....	85
III.3.Conclusion.....	86
Références bibliographiques.....	87
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>90</b>
<b>Résumé</b>	

## Liste des abréviations

**ATD** : Analyse thermodifférentielle

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**CEC** : Capacités Echange Cationique

**DHDA** : N,Ndiméthylhexadécylamine

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DTG** : Dérivée Thermogravimétrique

**d<sub>001</sub>** : Espace interfolier

**FNa-MMT** : Montmorillonite sodique fractionnée

**HDTACl** : 1-hexadécyltriméthylammonium

**IR** : Infrarouge

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier

**M** : Masse des résiduels non volatile mesurées à haute température

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MFA** : Microscopie à Force Atomique

**MMA** : Méthyle Méthacrylate

**MMT** : Montmorillonite de Maghnia

**Na-MMT** : Montmorillonite sodique

**O** : Octaédriques

**ODA** : Octadécylamine

**PMMA** : poly Méthyle Méthacrylate

**PMMA / ODA-MMT** : polymère /Organoargile

**P (MMA/St)** : Co-Polymère à base de Méthyle Méthacrylate et du Styrène

**T** : Tétraédriques

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse

**T<sub>max</sub>** : Température de perte de masse maximale

**T<sub>0,1</sub>** : Température de perte de masse de 10 %

**T<sub>0,5</sub>** : Température de perte de masse de 50 %

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> La structure d'une phyllosilicate de type 2:1 .....	7
<b>Figure I.2 :</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	9
<b>Figure I.3:</b> Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkylammoniums et les cations interfolier d'argile.....	13
<b>Figure I.4 :</b> Différentes configurations des chaînes hydrocarbonées dans la galerie interfolier de l'argile.....	14
<b>Figure I.5:</b> L'hydrolyse des silanes [a] et la réaction possible (greffage) d'un groupe silanol avec un groupe hydroxyle sur la surface inorganique [b].....	15
<b>Figure I.6:</b> Mécanisme de traitement de l'époxy avec des amines primaires.....	16
<b>Figure I.7:</b> Mécanisme d'homopolymérisation proposé de DGEBA catalysé par des ions alkylammonium .....	17
<b>Figure I.8 :</b> Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère....	19
<b>Figure I.9 :</b> Schémas présentant les différentes étapes de la polymérisation in-situ.....	20
<b>Figure I.10 :</b> La "polymérisation in-situ", Les molécules monomères diffusent entre les couches.....	21
<b>Figure I.11 :</b> Schémas présentant les différentes étapes de la méthode "utilisation des solvants".....	22
<b>Figure I.12 :</b> Intercalation du polymère en utilisant la méthode "utilisation des solvants". Les points noirs représentent les molécules de solvant.....	23
<b>Figure I.13:</b> Schémas présentant les différentes étapes de méthode (Mélange à l'état fondu)	24
<b>Figure I.14:</b> Shémas illustrant la methode de (Mélange à l'état fondu).....	24
<b>Figure II.1:</b> Schémas illustrant la méthode de préparation de montmorillonite sodique fractionnée et organiquement modifiée.....	37
<b>Figure II.2:</b> La structure de poly méthyle méthacrylate.....	38
<b>Figure II.3:</b> La structure de copolymère des méthyle méthacrylate et styrène.....	39
<b>Figure II.4 :</b> Diffractogramme DRX illustre l'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique.....	40
<b>Figure II.5 :</b> Diffractogrammes DRX des composites PS/OMMT avec différent teneurs massique en OMMT (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 5 et (e) 10 %.....	41
<b>Figure II.6:</b> Image MET de composite PS/OMMT à 2%.....	41

<b>Figure II.7 :</b> Principe de microscope électronique à balayage MEB.....	<b>42</b>
<b>Figure II.8 :</b> Images MEB de polymère PMMA pur (a), et nanocomposite PMMA/argile 2% (b) et 5% (c) montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'argile (en blanc) dans le polymère.....	<b>43</b>
<b>Figure II.9:</b> Image MEB des nanocomposites PMMA/organomontmorillonite à un teneur massique de 10%.....	<b>44</b>
<b>Figure II.10.</b> Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).....	<b>45</b>
<b>Figure III.1:</b> Les diffractogrammes DRX des montmorillonites de Maghnia (a), Chaaba Hamra (b) et Maadid (c).....	<b>50</b>
<b>Figure III.2 :</b> Diffractogrammes DRX de montmorillonite brute (MMT) (a), sodique fractionnée (FNa-MMT) (b) et organomontmorillonites modifiées Par différent alkylammoniums (ODA-MMT) (c), (DHDA-MMT) (d) and (HDTACl-MMT) (e).....	<b>51</b>
<b>Figure III.3:</b> Spectres IRTF de FNa-MMT avant (a) et après l'intercalation par les alkylammoniums ; (ODA-MMT) (b), (DHDA-MMT) (c) and (HDTACl-MMT) (d).....	<b>53</b>
<b>Figure III.4 :</b> Les courbes TG, DTG et ATD de la montmorillonite sodique fractionnée (FNa-MMT).....	<b>55</b>
<b>Figure III.5 :</b> Les courbes TG, DTG et ATD de (ODA-MMT) organomontmorillonite...	<b>55</b>
<b>Figure III.6 :</b> Les courbes TG, DTG et ATD de (DHDA-MMT) organomontmorillonite.	<b>56</b>
<b>Figure III.7:</b> Les courbes TG, DTG et ATD de (HDTACl-MMT) organomontmorillonite.	<b>56</b>
<b>Figure III.8 :</b> Les courbes ATD de la montmorillonite fractionnée et intercalée avec divers alkylammoniums.....	<b>57</b>
<b>Figure III.9:</b> Les images 3D AFM de la montmorillonite fractionnée et modifiée avec divers alkylammoniums.....	<b>58</b>
<b>Figure III.10:</b> Diffractogrammes DRX d'organoargile (ODA-MMT) et les nanocomposites: PMMA 0%, PMMA/ODA-MMT1%, PMMA/ODA-MMT3%, PMMA/ODA-MMT5% et PMMA/ODA-MMT7%.....	<b>61</b>
<b>Figure III.11 :</b> Image MEB de la montmorillonite avant la comptabilisation avec le polymère PMMA.....	<b>62</b>
<b>Figure III.12 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 1%.....	<b>63</b>
<b>Figure III.13 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 3%.....	<b>63</b>
<b>Figure III.14 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 5%.....	<b>63</b>
<b>Figure III.15 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 7%.....	<b>64</b>
<b>Figure III.16 :</b> Courbes ATG et DTG du polymère PMMA pur.....	<b>65</b>

<b>Figure III.17 :</b> Thermogrammes ATG qui représente des pertes de masse des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.....	<b>65</b>
<b>Figure III.18 :</b> Thermogrammes ATG nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT sous l'échelle : T; 180-350 °C, mass restante ; 85-100% (a), et l'échelle : T; 300-400 °C, masse restante ; 40-70% (b).....	<b>68</b>
<b>Figure III.19:</b> Thermogrammes ATG nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT sous l'échelle : T; 200-220 °C, mass restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 250-400 °C, masse restante ; 40-80% (b).....	<b>69</b>
<b>Figure III.20:</b> Les courbes DTG des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.....	<b>70</b>
<b>Figure III.21:</b> Les courbes ATD des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.....	<b>71</b>
<b>Figure III.22:</b> Spectres IRTF des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.	<b>72</b>
<b>Figure III.23 :</b> Les diffractogrammes d'ODA-MMT et les nanocomposites P (MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.....	<b>73</b>
<b>Figure III.24 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA/St)/ODA-MMT 1%.....	<b>74</b>
<b>Figure III.25 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA/St)/ODA-MMT 3%.....	<b>75</b>
<b>Figure III.26 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA/St)/ODA-MMT 5%.....	<b>75</b>
<b>Figure III.27 :</b> Image MEB de nanocomposite P(MMA/St)/ODA-MMT 7%.....	<b>76</b>
<b>Figure III.28 :</b> Courbes ATG et DTG du copolymère P (MMA/St) pur.....	<b>77</b>
<b>Figure III.29 :</b> Thermogrammes ATG qui représente des pertes de masse des nanocomposites P(MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.	<b>78</b>
<b>Figure III.30 :</b> Thermogrammes ATG des nanocomposites P(MMA/St)/ODA-MMT 0 et 1% sous l'échelle : T; 310-350 °C, mass restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 380-395 °C, masse restante ; 45-60% (b) .....	<b>80</b>
<b>Figure III.31 :</b> Thermogrammes ATG des nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT 0, 3 et 7% sous l'échelle : T; 330-400 °C, masse restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 370-420 °C, masse restante ; 20-70% (b).....	<b>82</b>
<b>Figure III.32 :</b> Les courbes DTG de nanocomposite P(MMA/St) avec différents teneurs massique de ODA-MMT.....	<b>83</b>
<b>Figure III.33 :</b> Courbes ATD des nanocomposites P(MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.....	<b>84</b>
<b>Figure III.34 :</b> Spectres IRTF des nanocomposites P(MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.....	<b>85</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1 :</b> Résultats ATG des nanocomposites PMMA pur et PMMA / ODA-MMT contenant 1,3 et 7% en poids d'ODA-MMT.....	<b>67</b>
<b>Tableau III.2 :</b> Résultats ATG de nanocomposite (PMMA/St) pur et (PMMA/St)/ OMMT contenant 1% en poids d'OMMT.....	<b>79</b>
<b>Tableau III.3 :</b> Résultats ATG de nanocomposite (PMMA/St) pur et (PMMA/St)/ ODA-MMT 3%.....	<b>80</b>
<b>Tableau III.4 :</b> Résultats ATG de nanocomposite P(MMA/St) pur et P(MMA/St)/ ODA-MMT 7%.....	<b>82</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Au cours des 50 dernières années, il y a un intérêt important dans la synthèse de matériaux nanocomposites par incorporation des nanoparticules inorganiques dans des polymères [1]. Comme les propriétés optiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques de ces matériaux, ils dépendent fortement des techniques utilisées pour leur élaboration, une variété de méthodes de synthèse a été rapportée, dans le but de contrôler la dispersion du composant inorganique dans la matrice polymère à l'échelle nanométrique [2].

Parmi ces composants inorganiques, la montmorillonite est l'une des argiles de type les plus courantes et largement distribuée à la surface de la terre. En raison de sa taille nanométrique, haute surface et capacité d'échange cationique (CEC) élevée, des réactifs ayant des groupes fonctionnels spéciaux peuvent être intercalés dans l'espace interfolier de l'argile ou greffés sur sa surface externe pour modifier et ajuster les performances de surface de l'argile [1].

Généralement les polymères ont un caractère hydrophobe et les argiles sont hydrophiles, alors c'est difficile d'intercaler ces matériaux (polymères) dans les argiles hydrophiles par des méthodes d'échange d'ions classiques, qui utilisent des suspensions d'argile avec des phases de solution unique. Récemment, leurs potentiels ont été considérablement élargis par l'intercalation de diverses substances organiques biologiquement actives [3-5].

Afin d'obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice polymère, une autre approche consiste à utiliser les argiles qui sont organiquement modifiées avant la synthèse des nanocomposites. La modification est habituellement effectuée par substitution des cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) par des tensioactifs cationiques comprenant des cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires (alkyl ammoniums ou alkyl phosphoniums). Ces tensioactifs modifient la nature de la surface argileuse d'un état hydrophile à un état hydrophobe ainsi que d'augmenter l'espace interfolier de l'argile et, en conséquence, ils favorisent plus d'affinité et d'espace pour les polymères [6]. L'élaboration du nanocomposite est conditionnée par une dispersion complète de la matrice polymère afin d'augmenter les interactions entre ces deux phases. L'argile sodique est traitée par un alkylammonium qui donne un caractère organophile par échange cationique des ions ( $\text{Na}^+$ ) avec les cations ammoniums [7].

## Introduction générale

---

Le composite poly (méthyle méthacrylate) (PMMA) est un polymère largement étudié pour préparer les nanocomposites PMMA/argiles. Poly (méthyle méthacrylate) a une transparence excellente et un module d'élasticité élevé, mais sa viscosité à l'état fondu est significativement élevée ( $> 10^4$  Pa s). Il est également rapporté que les propriétés mécaniques sont relativement faibles et indépendantes du poids moléculaire. De l'autre côté, le polystyrène (PS) a un module relativement bas [8] et une résistance mécanique élevée, une capacité de charge et une résistance à la traction plus élevées [9]. Ainsi, la formation d'un copolymère utilisant ces deux polymères peut compenser leurs inconvénients et le matériau composite résultant peut avoir un large domaine d'applications. L'ajout d'argile à la matrice polymère peut être utile pour déterminer les propriétés de la matrice polymère. Plusieurs méthodes telles que la méthode de mélange à l'état fondu [10], la polymérisation in-situ [11-14], La polymérisation en solution et la polymérisation en émulsion [15-20] ont été utilisées pour synthétiser un copolymère / nanocomposite d'argile. Parmi ces techniques, la polymérisation en émulsion présente l'avantage important de générer des nanoparticules de polymère monodispersées avec un poids moléculaire contrôlé et l'utilisation d'eau comme un milieu de dispersion.

Deux nanostructures distinctes sont identifiées dans ces nanocomposites, intercalées et exfoliées (ou délaminiées) [21]. La nanostructure exfoliée est plus souhaitable que la nanostructure intercalée en raison des effets synergiques plus forts entre la matrice polymère et les feuillets d'argile [22]. Cependant, il est toujours difficile d'obtenir l'exfoliation complète des argiles dans le polymère, bien que de nombreuses méthodes, y compris la polymérisation in situ, le mélange à l'état fondu et le mélange en solution, aient été utilisées dans la littérature [23]. Parmi ces méthodes, la polymérisation in situ est une méthode encourageante pour la préparation des nanocomposites exfoliés [24].

Des auteurs ont rapporté l'utilisation de divers agents tensio-actifs pour obtenir la compatibilité de l'argile et de la matrice polymère pour obtenir une meilleure dispersion des plaquettes d'argile dans la matrice polymère [12, 14, 15, 25]; cependant, la dispersion efficace de l'argile dans la matrice de polymère reste toujours un problème. Li et al. [15] ont utilisé la polymérisation en émulsion pour la synthèse des nanocomposites PS / MMT exfoliés en utilisant le zwitterion comme un modifiant organique de l'argile et ont observé que le nanocomposite PS/MMT exfolié synthétisé montre une amélioration du module de

## Introduction générale

---

conservation et de la température de transition vitreuse par rapport au composites polystyrène pur et intercalé (PS / MMT).

Choi et al. [16] ont utilisé une polymérisation en émulsion qui se déroule en deux étapes, où la délamination des argiles en émulsion monomère a été réalisée dans la première étape suivie par la polymérisation pour obtenir une structure de la coque des nanocomposites poly (méthyle méthacrylate-co-styrène)/argile. En raison de la délamination réussie de l'argile en monomère au cours d'une première étape, une amélioration importante du module de conservation (environ 91%) a été observée. Xu et al. [19] ont utilisé un tensioactif 2-acrylamido-2-méthyle-1-propane sulfonique (AMPS) pour élargir l'espace interfoliaire de l'argile pendant la polymérisation en émulsion (styrène- méthyle méthacrylate). Diaconu et al. [20] ont obtenu une forte teneur en solides de nanocomposites méthacrylate de méthyle/ acrylate de cobalt / argile à base d'eau par polymérisation en émulsion.

Dans cette étude, nous avons essayé d'introduire deux nouveaux sites d'argile à étudier pour la première fois (Maadid (Est de M'sila) et Chaaba Hamra (Nord de M'sila) Algérie). Le reste de notre étude se focalise sur la montmorillonite de Maghnia en raison de son espace interfoliaire élevé. Comme agents d'organophilisation disponibles, nous avons utilisé l'octadécylamine (ODA), le chlorure de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTACl) et la N, N-diméthylhexadécylamine (DHDA) comme des agents cationique tensio-actifs. La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier les changements de l'espacement basal de l'organoargile en fonction de chaque tensioactif étudié. La confirmation de la présence des différents types de tensioactifs dans l'argile a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse gravimétrique thermique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD). La microscopie à force atomique (MFA) et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour la caractérisation morphologique.

Dans le présent travail, on a essayé de synthétiser une structure exfoliée du nanocomposite PMMA et du nanocomposite P (MMA/St)/OMMT par copolymérisation en émulsion en présence d'une argile MMT modifiée organiquement (ODA-MMT). Les nanocomposites élaborés sont caractérisés par DRX, IRTF, ATG, ATD et MEB.

Cette thèse s'articule sur trois chapitres : Le premier chapitre débute par une étude bibliographique qui est focalisée sur les argiles (notamment MMT), des agents de compatibilisation (alkyls ammonium ;.....), polymères utilisés dans la synthèse des nanocomposites, morphologies des nanocomposites/argile et les méthodes de préparation des

## Introduction générale

---

nanocomposites. Le deuxième chapitre traite les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des matériaux (MMT sodique fractionnée, organo-argiles et les nanocomposites) et les techniques de caractérisation de ces matériaux élaborés.

Dans le troisième chapitre, nous représentons les résultats concernant la caractérisation des échantillons élaborés avec interprétation détaillée de ces résultats.

Cette thèse termine par une conclusion générale avec des propositions pour élargir cette étude.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I. Les argiles

### I.1. Définition et classification des argiles

Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés (phyllosilicates), formés en feuillets lamellaires, ils sont appelés aluminosilicates lamellaires. Ces feuillets (lamelles) sont formés par des empilements de couches tétraédriques d'oxygène liées avec le silicium ou magnésium qui est dans le centre de cavité et de couches octaédriques d'oxygène et d'hydroxyde liées avec l'aluminium ou magnésium qui est dans le centre de cavité, chaque tétraèdre est reliée avec l'autre par les sommets et la même chose avec les octaèdres. Ils sont formés par des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) constituant un feuillet. L'espace entre les deux feuillets s'appelle espace interfolier. Le feuillet généralement constitué par alternances de ces couches. Le nombre d'alternance détermine l'épaisseur du feuillet, donc la structure d'un phyllosilicate est cristalline [26]. Si deux sur trois cavités sont occupées par un cation trivalent telle que  $Al^{3+}$  la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques ( $Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}, Fe^{+2}$ ) et /ou octaédrique ( $Al^{+3} \rightarrow Mg^{+2}, Fe^{+2}$ , ou  $Mg^{+2} \rightarrow Li^{+}$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

Il existe différents types des argiles selon l'alternance des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'un feuillet. On distingue ainsi 2 types principaux: Le premier type T:O ou 1:1 le feuillet est formé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, ce type contient : kaolinite et Halloysite. Le deuxième type T:O:T ou 2:1, le feuillet est formé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, ce type contient : smectite, vermiculite, chlorite et talc. Aux bordures d'un feuillet, les liaisons du silicium et de l'oxygène dans la couche tétraédrique et de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent pour compenser l'insaturation, c'est pour cela qu'aux bords des feuillets, on trouve de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH). D'où en milieu acide la surface devient  $Si-OH_2^+$  et  $Al-OH_2^+$  et celle basique devient  $Si-O^-$  et  $Al-O^-$  [27].

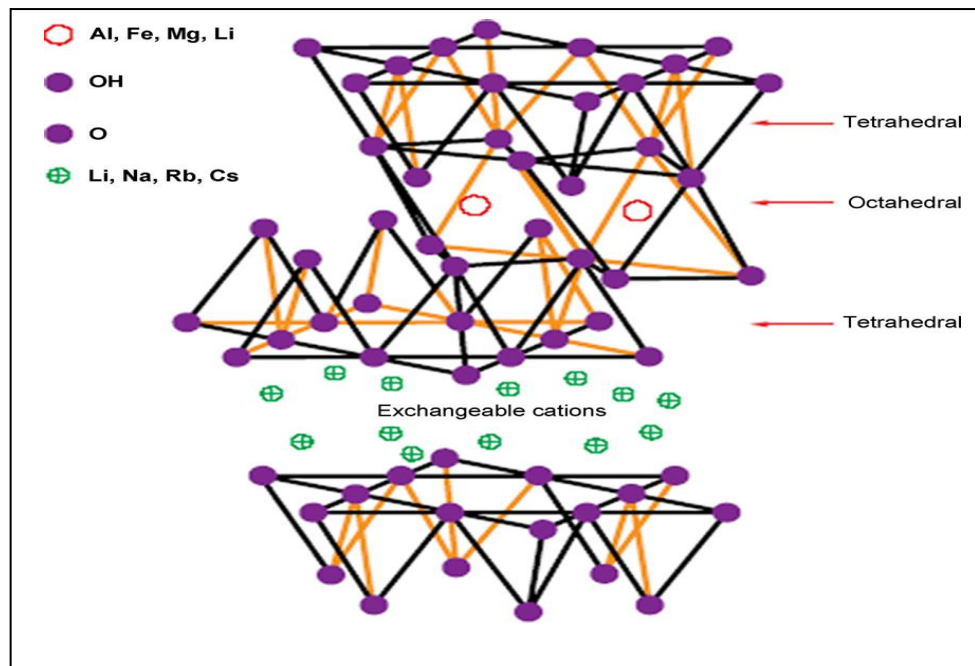
## I.2. La famille largement utilisée dans la préparation des nanocomposites

Les nanocomposites argiles/polymères sont essentiellement basés sur les argiles smectites du fait que celles-ci sont les plus répandues et surtout qu'elles ont des propriétés de gonflement qui résultent de leur capacité à retenir l'eau et les molécules organiques entre les feuillets ; des capacités d'échange cationique (CEC), et une grande surface spécifique [28].

Les smectites appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1. Les feuillets de ce groupe possèdent une charge négative élevée (entre 0.2-0.6) en raison de la nature des substitutions isomorphiques. Pour compenser le déficit de charge, dans l'espace interfolier on trouve des cations échangeables ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfolier. Cette propriété de « gonflement » des espaces interfolières conduit à désigner ces argiles par le terme « argiles gonflantes ». Elles comprennent les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite. Il faut noter qu'il existe aussi des argiles synthétiques telles que la laponite ou la magdaiite, comme la fluorohectorite [29].

Pour la famille des smectites, l'épaisseur d'un feuillet est de l'ordre de 1 nm. Une faible force de Van der Waals assure l'empilement des feuillets entre eux. Les dimensions latérales varient de 300 Å à plusieurs microns selon la spécificité du silicate. Une charge de surface négative est présente sur les couches en raison de la substitution isomorphique du silicium tétraédrique ou de l'aluminium et du magnésium octaédrique. Le déficit de charge est généralement compensé par des cations tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , et  $\text{Ca}^{2+}$ , dans les espaces interfolières [30]. La structure multi-échelle, la formule générale des phyllosilicates 2:1 est montrée dans la figure I.1.

Dans cette étude, c'est cette variété de smectite qui est la montmorillonite que nous avons choisi pour réaliser l'étude expérimentale.



**Figure I.1:** La structure d'une phyllosilicate de type 2:1[31].

### I.3. La montmorillonite

Nous allons, à travers de ce chapitre, présenter l'intérêt de ce phyllosilicate en exposant ses caractéristiques et ses propriétés spécifiques. C'est par l'étude de ces propriétés que nous pourrons par la suite expliquer le rôle des montmorillonites dans les nanocomposites. Comme nous l'avons décrit précédemment, la montmorillonite est un phyllosilicate de type **T: O: T**, de la famille des smectites, qui comprend des substitutions isomorphes ordonnées, situés principalement dans la maille octaédrique.

Les cations compensateurs de la montmorillonite sont habituellement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on utilise généralement les qualificatifs « calcique » ou « sodique » lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites. Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles.

### I.3.1. Le feuillet élémentaire

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes donnent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m<sup>2</sup>/g. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotrope et surface d'interaction élevée qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm<sup>3</sup>. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau, et les valeurs disponibles dans la littérature font état d'un module de Young de 178 GPa [32].

### I.3.2. La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions interfolier et les feuillets [33]. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfolière. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfolière augmente mais la particule comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire: ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [34].

### I.3.3. L'agrégat

L'agrégation des particules primaire forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variable entre 1 µm et 30 µm. Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage.

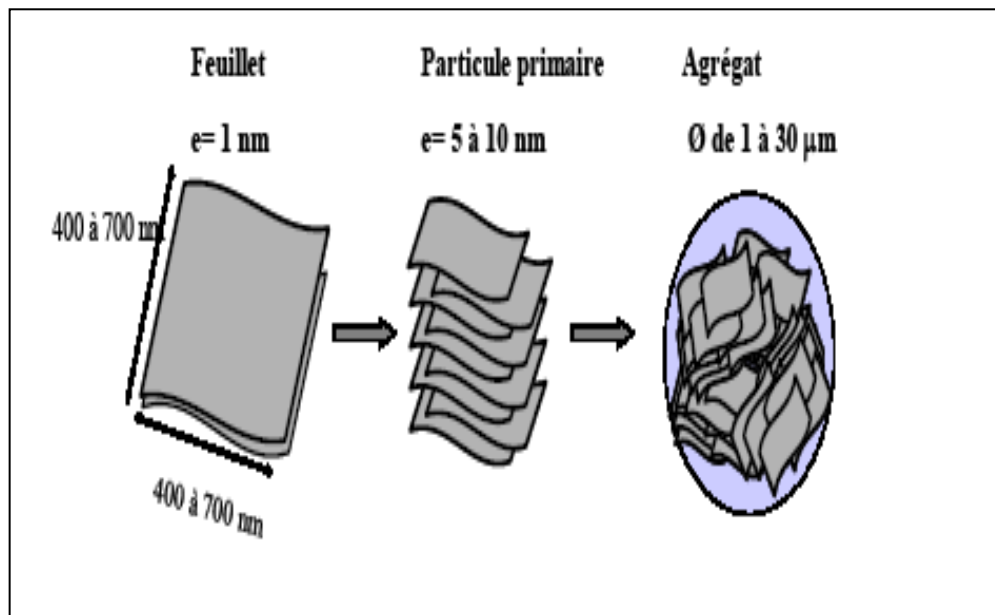


Figure I.2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [35].

### I.3.4. Echange cationique

#### I.3.4.1. Mécanisme d'échange cationique

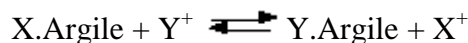
L'échange d'ions tensioactif est la méthode de compatibilisation la plus habituellement utilisée dans le domaine des nanocomposites. Le mécanisme est très simple. Premièrement, une espèce inorganique appropriée doit être identifiée. Il doit être constitué de piles (agglomérées) de couches chargées, contenant des ions de compensation de charge très mobiles dans les régions intercalaires, qui doivent être accessibles au monde extérieur.

L'agent de compatibilité, qui est une espèce ionique de la même charge (positive ou négative) que les ions interfoliaires, est introduit dans le système et rendu mobile par certains moyens, permettant l'échange d'ions. L'agent de compatibilité s'achève à l'intérieur des feuillets, tandis que les ions interfoliaires sont perdus. Ceci est une réaction d'équilibre, et par conséquent une force motrice est essentielle pour provoquer l'achèvement de l'échange, mais le concept est facilement applicable à un grand nombre de combinaisons de compatibilisant / feuillets inorganiques. Ceci décrit la cause la plus générale. En pratique, les agents de compatibilité les plus couramment utilisés sont les sels d'alkylammonium (avec d'autres tensioactifs cationiques comme par exemple sels de phosphonium, de pyridinium et d'imidazolium, sont utilisés à un moindre degré). Ces tensioactifs cationiques sont appariés

avec cations échangeables des silicates, soit des argiles naturelles (Montmorillonite, Bentonite, Laponite, Hectorite, etc.), soit des argiles synthétiques analogues (Fluorohectorite, Fluoromeca Synthétique, etc.).

En variante, il est possible d'utiliser des tensioactifs anioniques, tels que des alkylsulfonates ou des alkylcarboxylates, avec des hydroxydes doubles stratifiés ou d'autres anions échangeables des silicates lamellaires. Une caractéristique des smectites (notamment la montmorillonite) est leur capacité à adsorber certains cations et à les conserver dans un état échangeable. Cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus courants sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ .

En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, il se produit un échange entre les ions de l'argile [ $\text{X}^+$ ] et ceux de l'électrolyte [ $\text{Y}^+$ ]:



Comme indiqué, cette réaction est équilibrée et la mesure dans laquelle la réaction va de gauche à droite dépend de la nature des cations  $\text{X}^+$  et  $\text{Y}^+$ , de leurs concentrations relatives et souvent des réactions secondaires. Bien que la loi de la masse ne soit pas respectée quantitativement dans l'équation ci-dessus, l'équilibre de la réaction peut être déplacé vers la droite en augmentant la concentration du cation ajouté  $\text{Y}^+$  [36].

### **I.3.4.2. La capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalent qu'il est possible de substituer aux cations interfoliaires pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). 1meq vaut 96,5 coulombs. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$ , ou  $\text{Ba}^{2+}$ . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC. Il existe également une méthode utilisant la cobaltihexamine [37].

Cette méthode est basée sur une mesure de colorimétrie. Au moyen d'un spectromètre UV-visible, on mesure la diminution de la concentration en cobaltihexamine d'une solution dans laquelle on a dispersé la montmorillonite. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g.

### **I.3.5. La surface spécifique**

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé, l'éthylène glycol est également utilisé [38].

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m<sup>2</sup>/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m<sup>2</sup>/g [39]. Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disposer la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

### **I.3.6. Densité de charge de surface**

La densité de charge de surface  $\sigma$  peut être estimée de différentes manières. Si le CEC et la surface spécifique de l'argile [S] sont mesurés:

$$\sigma = \text{CEC} / S$$

S peut être calculé en fonction de la formule structurale et des paramètres de la cellule unitaire,

$\sigma$  peut être exprimé comme suit:

$$\sigma = e \cdot \Sigma (\text{charge de cation interfoliaire}) / 2 \cdot a \cdot b$$

Où  $e$  (charge de cation) est la charge élémentaire,  $1.6022 \times 10^{-19}$  C, et  $a$  et  $b$  sont les paramètres de la cellule unitaire. Cette formule donne une valeur moyenne de la densité de charge de surface dans l'argile, mais l'hétérogénéité de la densité de charge de surface dans les montmorillonites a été mise en évidence par Stul et Mortier [40].

## **I.4. Agents compatibles avec les composites (polymères)**

### **I.4.1. Définition**

Le rôle d'un agent compatible est similaire à celui d'une tension active. C'est une molécule ou ion constitué d'une fonction hydrophile comme l'eau ou l'argile (milieux polaires) et une fonction organophile comme l'huile ou le polymère (molécules organiques).

Dans notre cas, cela nous permet de disperser l'argile dans les polymères. Les premiers agents compatibles utilisés dans la synthèse des nanocomposites [hybrides polyamide 6-argile] étaient des acides aminés [41]. De nombreux autres types d'agents compatibilisants ont été utilisés depuis lors dans la synthèse de nanocomposites. Les plus populaires sont les ions alkylammonium car ils peuvent être facilement échangés avec les ions situés entre les feuillets.

### **I.4.2. Les ions alkyl ammoniums**

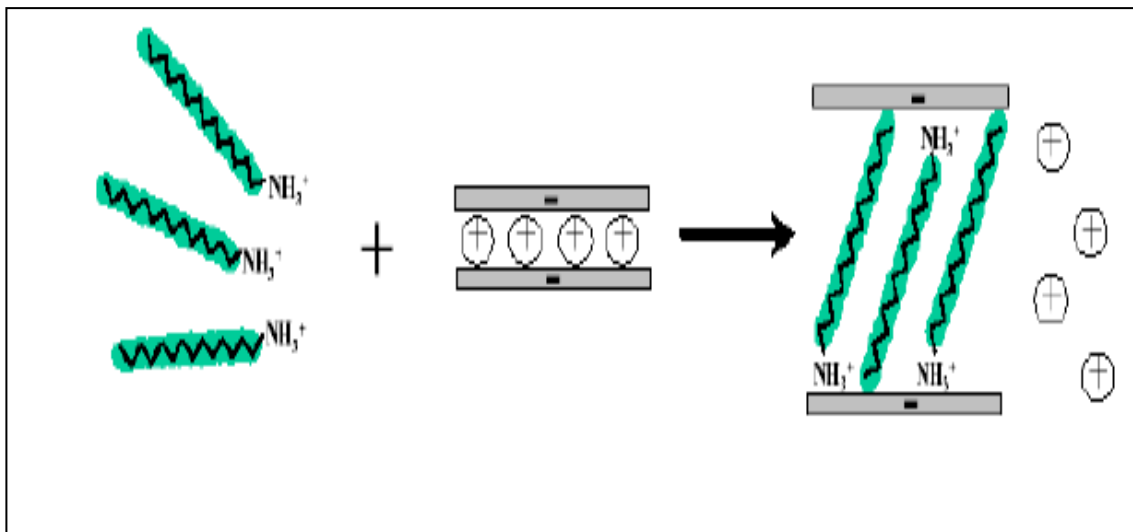
Dans cette étude nous focalisons sur la modification des argiles (notamment MMT) par des alkyl ammonium. Pour la majorité des polymères, en raison de leur caractère hydrophobe (sauf quelques polymères comme poly (oxyde d'éthylène) et poly (vinyl alcoolé) qui sont hydrophile, l'argile doit être modifiée avec un tensioactif afin de rendre l'espace interfolier élargi et suffisamment hydrophobe pour lui permettre d'interagir avec le polymère. Le mécanisme de modification des argiles le plus étudié est l'échange cationique des surfactants avec les cations interfoliaires de l'argile. Les Alkyl ammoniums sont habituellement utilisés dans l'organo modification des argiles [42-44], qui consiste à échanger les cations interfoliaires de l'argile par des cations porteurs des chaînes alkyles, cations organiques. Ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire qui est soluble dans l'eau et les

milieux polaires, et une partie hydrophobe constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. La modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les argiles se gonflent aisément.

Les ions alkyl ammoniums les plus largement utilisés sont à base d'alkyl amines primaires mises en milieu acide pour protoner la fonction amine. Leur formule de base est :

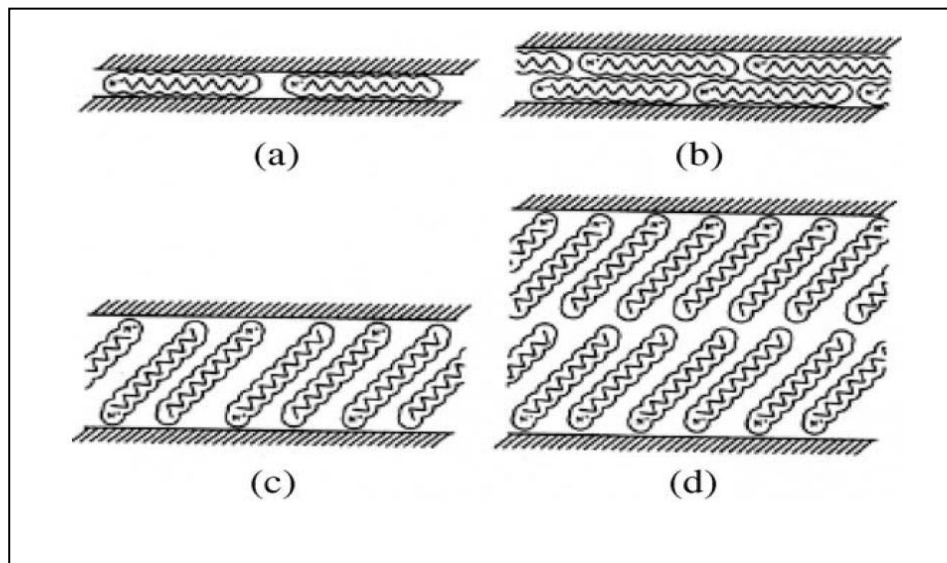
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3^+$  où  $n$  est compris entre 1 et 18. Il est intéressant de noter que la longueur de chaîne des alkyl ammonium a un grand effet sur la structure résultante des nanocomposites.

Lan et al. [45] ont montré que les ions alkyl ammoniums avec une longueur de chaîne supérieure à huit atomes de carbone favorisent la synthèse des nanocomposites délamérés alors que les ions alkyl ammoniums avec des chaînes plus courtes conduisent à la formation des nanocomposites intercalés. Des ions alkyl ammoniums à base d'amines secondaires ont également été utilisés avec succès [46].



**Figure I.3:** Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cations interfoliaire d'argile [47].

Quatre modèles d'organisations des chaînes ont été proposés [48-50] à savoir les modèles monocouche (a), bicouche (b), pseudo-tricouche (c) et paraffinique (d) comme le montre la figure ci-après :



**Figure I.4 :** Différentes configurations des chaînes hydrocarbonées dans la galerie interfoliaire de l'argile [48].

Les cations organiques abaissent l'énergie de surface de l'argile et améliorent le mouillage avec la matrice polymère [44, 51].

De plus, la longueur des chaînes organiques de ces tensioactifs, avec des têtes chargées positivement, sont attachées à la surface des feuillets chargés négativement, résultant une augmentation de l'espace interfoliaire [52].

Alors ; les polymères peuvent diffuser entre les feuillets et éventuellement les séparer (exfolier) [53, 54]. Parfois, les cations alkyl ammoniums peuvent même fournir des groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec le polymère ou initier la polymérisation des monomères [55].

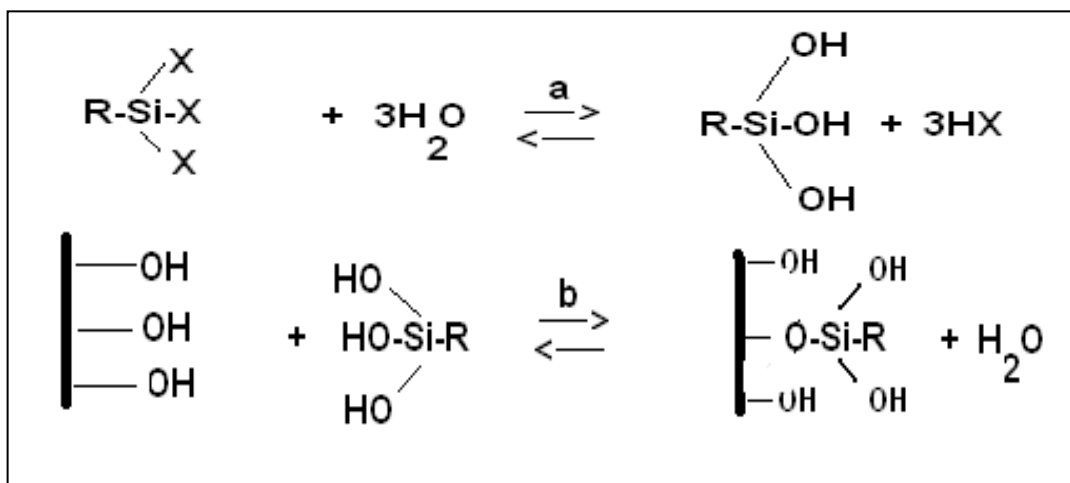
L'environnement microchimique dans l'espace interfoliaire est approprié à l'intercalation des molécules de polymères [56].

Alors, l'échange cationique a un double rôle. D'un côté, il va permettre d'augmenter la distance interfoliaire de l'argile, facilitant ainsi la pénétration des chaînes macromoléculaires des polymères. Et d'autre part, la présence de ces cations (alkyl ammoniums) crée une phase organophile entre les feuillets et rend donc compatibles l'argile et la matrice polymère. Les ions alkyl ammoniums sont les cations les plus fréquemment utilisés et comme on a déjà évoqué, le choix des surfactants dépend des objectifs spécifiques à atteindre.

### I.4.3. Silane

Les silanes ont été aussi utilisés (par greffage) en raison de leur capacité à réagir avec les groupes hydroxyles situés en surface et sur les bords des feuillets d'argile.

Les silanes peuvent être considérés comme des agents de couplage, sont une famille de monomères organosiliciés qui sont caractérisés par la formule  $R-SiX_3$ , où R est un groupement organique lié au silicium. L'hydrolyse de  $R-SiX_3$  est réalisée selon la réaction (a), et le greffage peut s'effectuer selon la réaction (b) :



**Figure I.5:** L'hydrolyse des [a] silanes et [b] la réaction possible (greffage) d'un groupe silanol avec un groupe hydroxyle sur la surface inorganique [57].

Les agents de couplage ou silane interagissent avec des surfaces inorganiques formant des liaisons à l'interface. Ces surfaces inorganiques sont caractérisées par la présence de groupes hydroxyles OH attachés principalement au silicium et à l'aluminium et particulièrement favorables au collage avec les silanes. Dans l'argile, des groupes hydroxyle sont éventuellement présents à la surface des feuillets et particulièrement sur leurs bords. L'agent de couplage ou silane est d'abord converti en une forme de silanol réactif par hydrolyse [figure I.5 a] qui réagit ensuite avec les groupes hydroxyle présents sur la surface de l'argile [figure I.5 b] [57].

### I.5. Les Polymères couramment utilisés dans la synthèse des nanocomposites

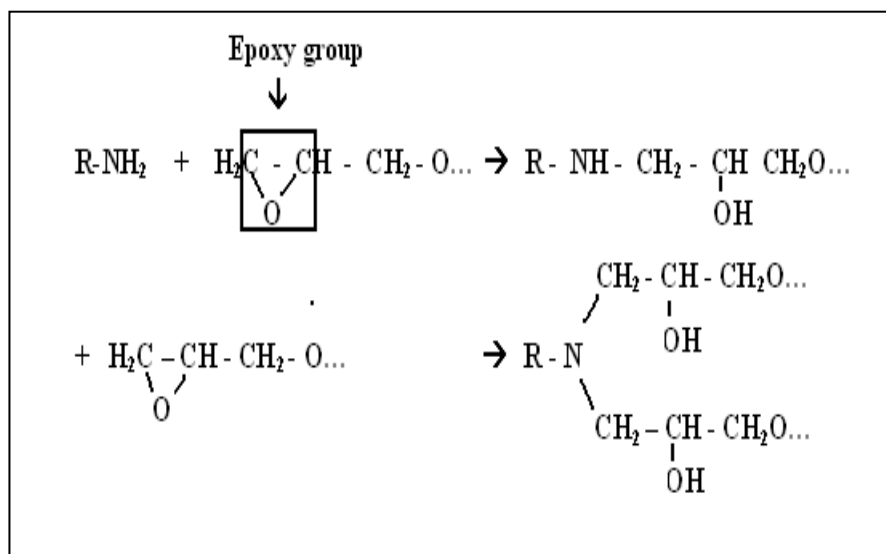
Différents polymères ont été utilisés pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile.

Le but de cette section est de donner un aperçu des travaux qui ont été réalisés dans l'intercalation et la délamination des argiles organophiles dans différents milieux polymériques.

**I.5.1. Thermosets**

**I.5.1.1. Époxydes**

Le terme "résine époxy" est appliqué à la fois au pré-polymère et à la résine traitée; le premier contient des groupes époxy réactifs (figure I.6).

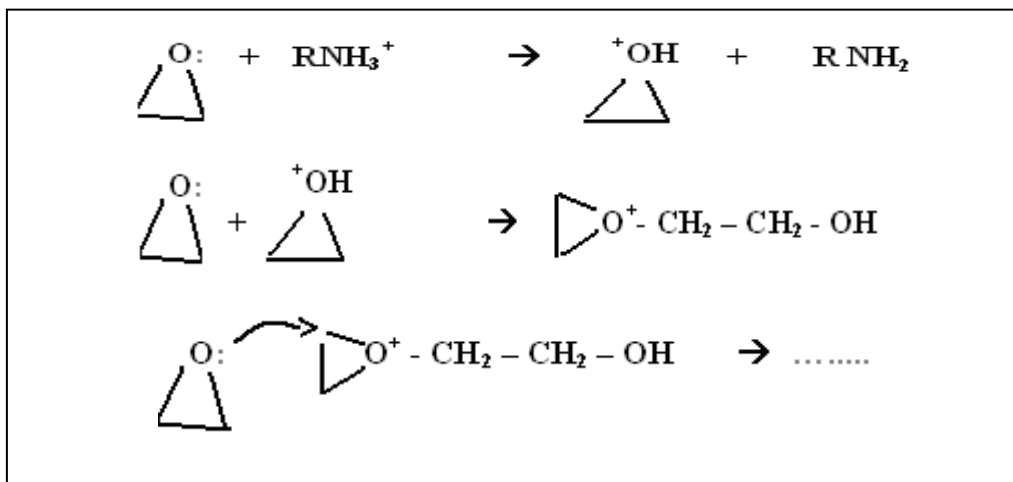


**Figure I.6:** Mécanisme de traitement de l'époxy avec des amines primaires [58].

Afin de transformer les résines époxy en réseaux thermodurcis durs et infusibles, il est nécessaire d'utiliser des agents de durcissement. Les diamines sont les agents de durcissement les plus utilisés car ils offrent une bonne réactivité avec les groupes époxy. La figure I.6 illustre l'étape initiale, qui implique l'addition de l'hydrogène actif de l'amine primaire au groupe époxy. Ceci est suivi par l'addition de l'amine secondaire à un autre groupe époxy. Les groupes hydroxyles, y compris ceux générés pendant le durcissement, accélèrent la réaction en favorisant l'ouverture du cycle époxy.

Des nanocomposites époxy-argileux ont été étudiés [59, 60]. La raison c'est que les réactifs de l'époxy ont une polarité appropriée pour diffuser entre les feuillets d'argile et former un nanocomposite délaminé lors de la polymérisation.

Le groupe de recherche du professeur Pinnavaia à la Michigan State University a étudié en détail les phénomènes se produisant dans les nanocomposites époxy-argile [61, 62]. L'un des phénomènes les plus importants est l'auto-polymérisation de la résine époxy dans les argiles smectites organophiles due à la présence des ions alkylammonium [63]. Le mécanisme proposé est décrit sur la figure I.7, dans laquelle la dissociation des cations alkylammonium dans les galeries d'argile génère des protons qui attaquent le cycle époxy, provoquant une homopolymérisation par ouverture de cycle catalysée par un acide.



**Figure I.7 :** Mécanisme d'homopolymérisation proposé de DGEBA catalysé par des ions alkylammonium [62].

### I.5.1.2. Polyesters insaturés

Les résines de polyester insaturé sont des systèmes à deux composants dans lesquels des prépolymères polaires insaturés sont dissous dans un monomère de styrène (habituellement environ 30% en poids). Le prépolymère insaturé est obtenu par la polycondensation des composants suivants: un glycol, un acide saturé utilisé pour contrôler la flexibilité de la chaîne prépolymère, et un acide insaturé qui fournit les doubles liaisons réactives.

La résine est durcie par polymérisation radicalaire. Les initiateurs utilisés pour démarrer la polymérisation sont des entités chimiques (peroxydes ou composés azoïques) qui produisent des radicaux libres lors de leur dissociation. Un catalyseur est également utilisé pour accélérer la dissociation de l'initiateur [64]. Au cours de la polymérisation, les polyesters insaturés forment un réseau complexe avec des ponts styréniques avec la formation des micro-gels [65].

Dans la synthèse des nanocomposites à base de polyester-argile insaturés, on a remarqué que la chaîne de polymérisation est partiellement inhibée par la présence de l'argile.

Apparemment, l'argile a consommé des radicaux libres. Les propriétés mécaniques du nanocomposite ont été sensiblement améliorées par rapport au polymère vierge et ceci à faible teneur en argile (moins de 5% en volume).

### **I.5.2. Thermoplastiques**

Le premier thermoplastique étudié pour la synthèse de nanocomposites polymère-argile était le polyamide 6 [66, 67]. Autres thermoplastiques tels que le poly (oxyde d'éthylène), le poly (méthyle méthacrylate), le polybutadiène acrylonile, le polydiacétylène), le poly (ε-caprolactone), le polystyrène, le polyimide et le poly (téréphtalate d'éthylène) ont aussi été utilisés pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile par différentes méthodes [68-77].

Les nanocomposites de polypropylène-argile ont également été étudiés par les chercheurs de Toyota [78-81].

Ils ont utilisé un oligomère de polypropylène modifié par un anhydride maléique pour délaminer l'argile dans la matrice de polypropylène. L'anhydride maléique donne une polarité suffisante au polypropylène modifié pour obtenir un nanocomposite intercalé. Les nanocomposites à base de polypropylène constituent un enjeu majeur pour l'industrie car ils représentent la voie permettant d'augmenter sensiblement les propriétés mécaniques et physiques de l'un des thermoplastiques les plus utilisés.

### **I.6. Morphologie des nanocomposites**

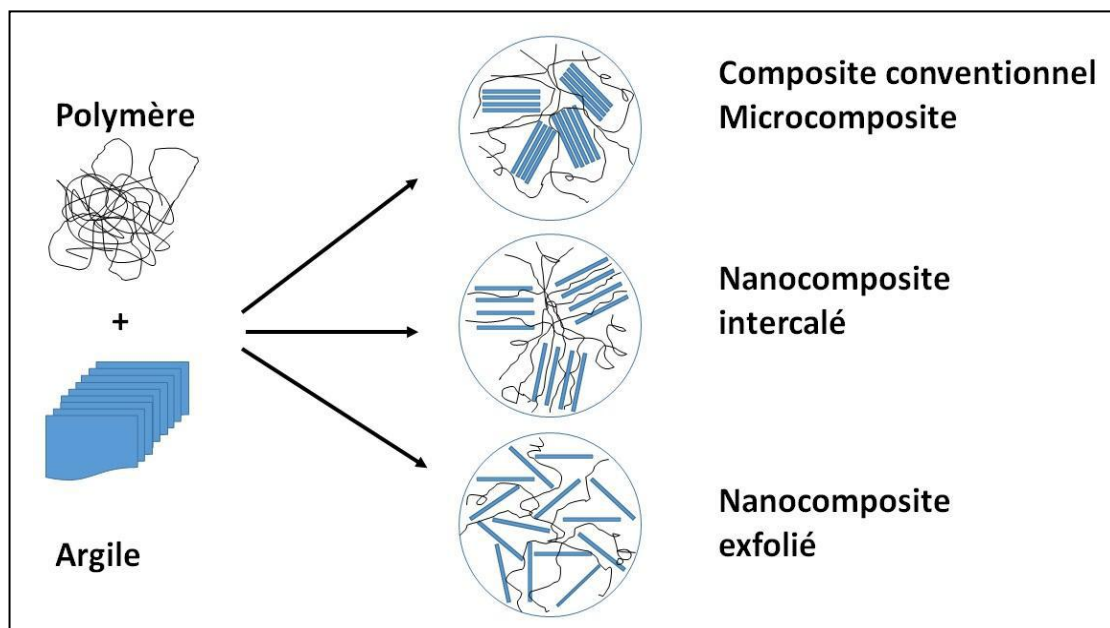
Notamment, trois types de structures différentes peuvent être habituellement observés pour décrire les nanocomposites selon la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile ou de la matrice polymère, à savoir: la structure microcomposite (conventionnelle), la structure intercalée et la structure exfoliée.

Lorsque le polymère n'est pas en mesure de s'insérer dans les feuillets de l'argile, un composite bi-phasique est obtenu, dont les propriétés restent dans la même gamme que les microcomposites conventionnels, structure dans laquelle les feuillets d'argile ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'amas ou d'agglomérats dans la matrice.

La structure intercalée est une structure typique des nanocomposites, dans laquelle les macromolécules ou des segments de chaînes s'insèrent entre les feuillets d'argile, provoquant

ainsi l'augmentation de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

Lorsque les feuillets d'argiles sont complètement et uniformément dispersés, une structure exfoliée est obtenue. Appelée aussi structure délaminée, elle est la plus intéressante du point de vue propriétés. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Les feuillets occupent alors tout le volume du matériau de façon homogène. La figure I.8 illustre ces différentes structures.



**Figure I.8 :** Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère.

## I.7. Préparation des Nanocomposites polymère/argile

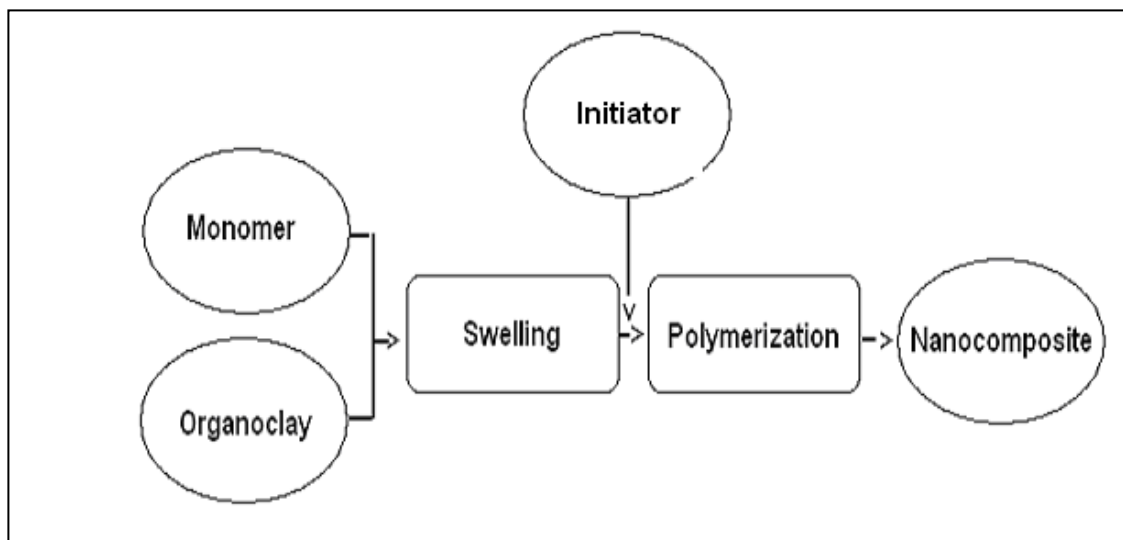
Parmi les différentes techniques qui permettent éventuellement d'exfolier les silicates en feuillets et de les disperser dans les polymères, on distingue trois principales techniques qui sont habituellement utilisées telles que la polymérisation in situ, l'utilisation des solvants et le mélange à l'état fondu.

### I.7.1. Polymérisation in situ

La polymérisation in situ consiste en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion du monomère dans l'espace interfoliaire. L'argile étant gonflée par le monomère, la réaction de

polymérisation peut être amorcée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur également intercalé dans l'espace interfoliaire. Les chaînes polymériques se forment alors dans ce dernier, et vont écarter celui-ci, résultant en une augmentation de la distance interfoliaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

La technique est décrite schématiquement sur la figure I.9. Premièrement, l'organoargile est gonflée dans le monomère. Cette étape nécessite un certain temps qui dépend de la polarité des molécules monomères, du traitement de surface de l'argile organique et de la température de gonflement. Ensuite, la réaction est initiée. Pour les thermodurcissables tels que les époxydes ou les polyesters insaturés, un agent de durcissement ou un peroxyde, respectivement, est ajouté pour amorcer la polymérisation. Pour les thermoplastiques, la polymérisation peut être initiée soit par l'ajout d'un agent de durcissement, soit par une augmentation de la température [72].



**Figure I.9** : Schémas présentant les différentes étapes de la polymérisation in-situ[72].

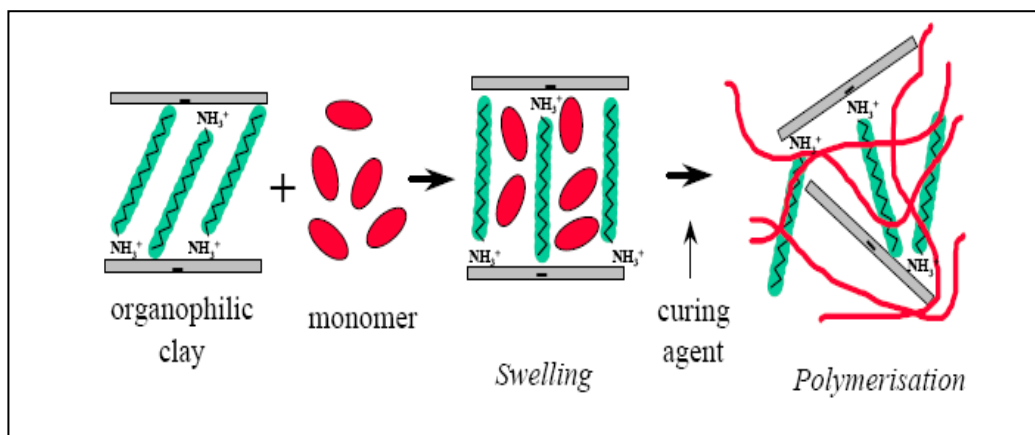
La clé est de contrôler la polymérisation se produisant entre les feuillets de l'organoargile (polymérisation interfolier).

Si la polymérisation est plus faible entre les feuillets qu'en dehors des feuillets (polymérisation extrafoliaire), alors la délamination de l'argile est entravée. Par conséquent, il faut trouver des moyens de favoriser la polymérisation interfolier par rapport à la polymérisation extrafoliaire.

Les ions alkylammonium adoptent une orientation perpendiculaire afin d'optimiser les interactions de solvation avec le monomère. La réaction de polymérisation conduit à la délamination de l'argile.

L'efficacité de la méthode de "polymérisation in situ" est liée à la polarité des molécules monomères et est supposée être la suivante. Durant la phase de gonflement, l'énergie élevée de surface de l'argile attire les molécules monomères polaires qu'elles diffusent entre les feuillets d'argile (figure I.10).

Quand un certain équilibre est atteint, la diffusion s'arrête et l'argile est gonflée dans le monomère dans une certaine mesure correspondant à une orientation perpendiculaire des ions alkylammonium [61]. Lorsque la polymérisation est initiée, le monomère commence à réagir avec l'initiateur. Cette réaction abaisse la polarité globale des molécules intercalées et déplace l'équilibre thermodynamique de sorte que des molécules plus polaires sont entraînées entre les couches d'argile. Lorsque ce mécanisme se produit, le polymère formé peut éventuellement délaminer l'argile.

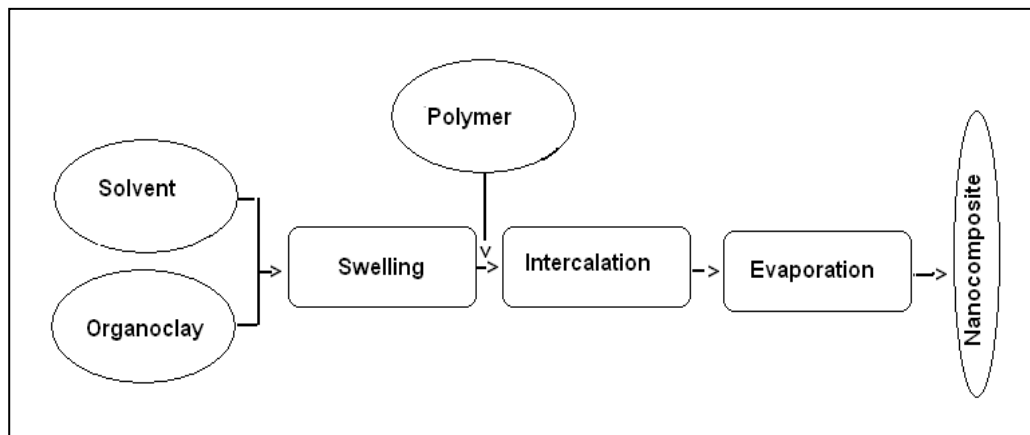


**Figure I.10 :** La "polymérisation in-situ", Les molécules monomères diffusent entre les couches [47].

### I.7.2. Utilisation des solvants (solvation)

Les solvants polaires peuvent être utilisés pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile intercalés. La méthode est similaire à celle utilisée dans la polymérisation in situ. La figure I.11 décrit les différentes étapes de la synthèse. Tout d'abord, l'argile organique

est dispersée dans un solvant polaire tel que le toluène ou le N, N-diméthylformamide. Les argiles traitées avec l'alkylammonium gonflent considérablement dans les solvants organiques polaires, formant des structures de gel. L'argile organique est d'abord gonflée dans le solvant. Ensuite, le polymère, dissous dans le solvant, est ajouté à la solution et s'intercale entre les feuillets d'argile. La dernière étape consiste à éliminer le solvant par évaporation, généralement sous vide. La figure I.12 montre comment le polymère est intercalé entre les couches d'argile. Des nanocomposites à base de polyéthylène haute densité [82], de polyimide [83] et de polymères à cristaux liquides nématiques [84] ont été synthétisés par cette méthode.

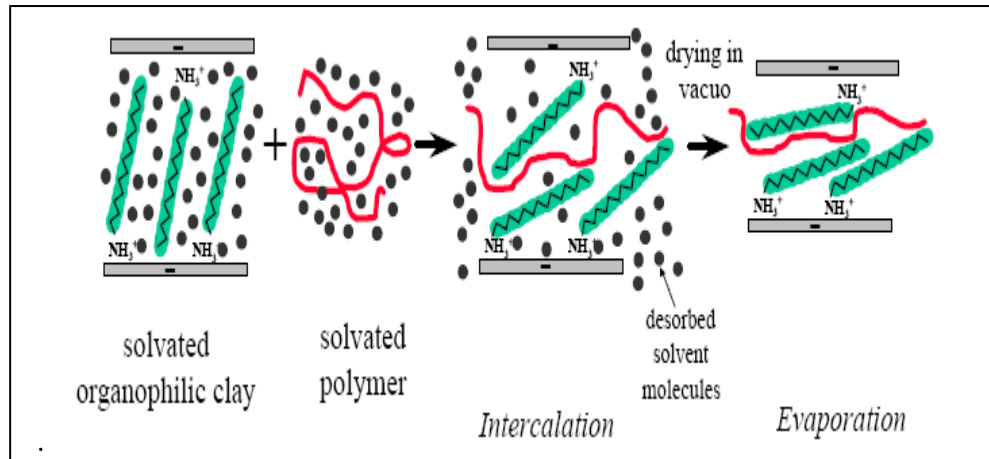


**Figure I.11** : Schémas présentant les différentes étapes de la méthode "utilisation des solvants"[72].

Des nanocomposites à base d'argiles non traitées ont été également synthétisés en utilisant cette méthode. Dans ce cas particulier, le solvant polaire sera l'eau désionisée. Le polymère doit pouvoir être dispersé dans l'eau comme poly (oxyde d'éthylène) [85], ou synthétisé par polymérisation en émulsion comme indiqué pour le poly méthyle méthacrylate [86] et l'époxy [87].

La force motrice pour l'intercalation de polymère par utilisation des solvants est l'entropie gagnée par la désorption des molécules de solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle des chaînes des polymères intercalées. Un nombre relativement important de molécules de solvant doit être désorbé de l'argile. Chaînes de polymère entrantes (figure I.12). Le principal avantage de cette méthode est qu'elle offre la possibilité de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères à polarité faible ou nulle. Cependant, cette

méthode est difficile à appliquer dans l'industrie en raison des problèmes associés à l'utilisation de grandes quantités de solvant.



**Figure I.12 :** Intercalation du polymère en utilisant la méthode "utilisation des solvants".

Les points noirs représentent les molécules de solvant [47].

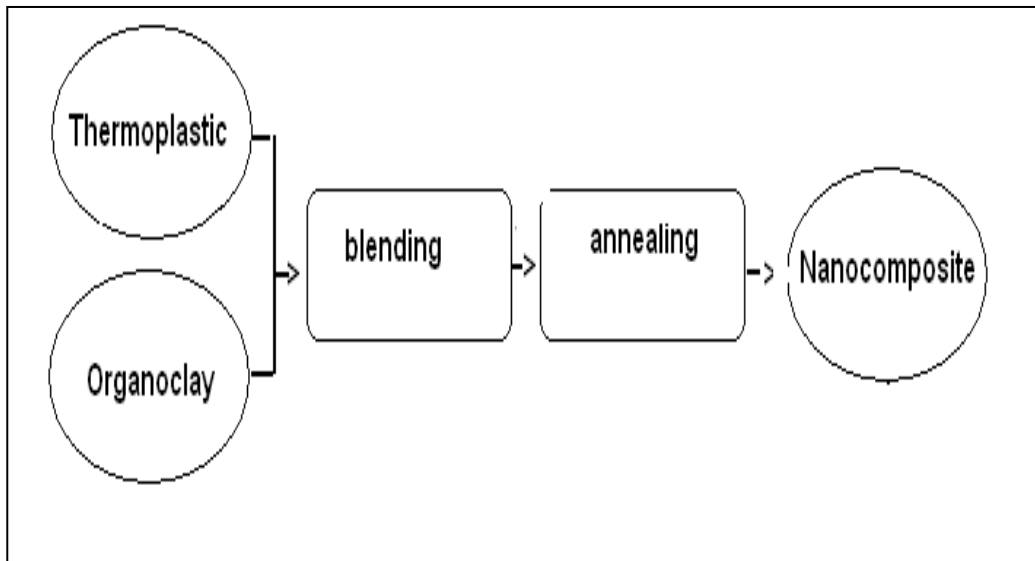
### I.7.3. Mélange à l'état fondu

Ce procédé consiste à porter à l'état fondu un mélange de polymère et d'argile au-dessus du point de ramollissement ou de fusion du polymère, de manière statique ou sous cisaillement. D'habitude cette méthode nécessite la modification organophile de l'argile qui est basée sur la modification des surfaces pour les rendre compatibles avec le polymère et éventuellement élargir les galeries interfoliaires de l'argile, afin de faciliter la pénétration des chaînes polymériques, qui devrait en même temps exfolier l'empilement de l'argile lorsqu'un cisaillement mécanique est soumis.

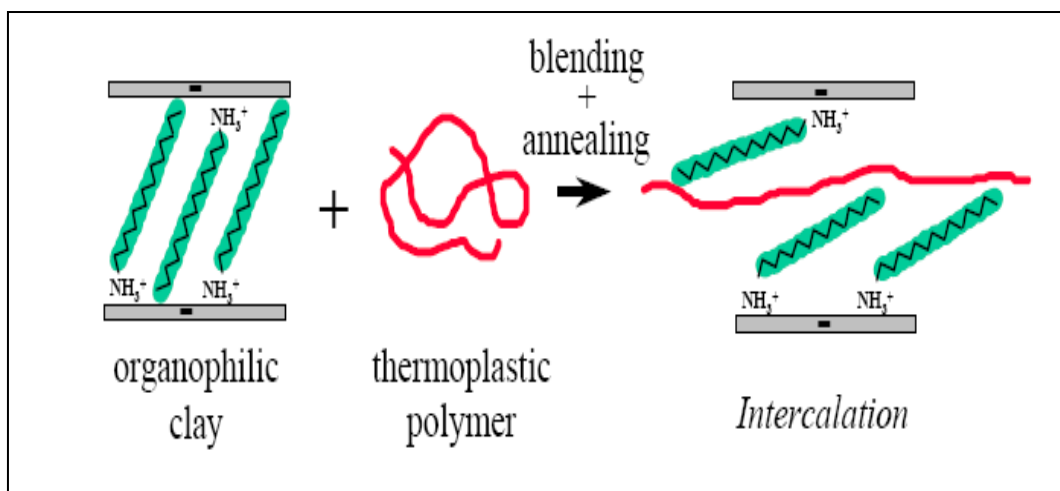
A l'état fondu, les chaînes des polymères ont la possibilité de diffuser dans les galeries interfoliaires de l'argile [88]. La préparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion baxis.

Les premiers travaux concernant l'élaboration des nanocomposites à l'état fondu ont été réalisés par Vaia et al. [73,89]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène (PS) peuvent diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de départ de l'ordre de 2,13 nm.

La diffusion des chaînes du PS conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm. Le mélange à l'état fondu est la technique la plus couramment employée du fait que celle-ci revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en forme classiques des thermoplastiques [28].



**Figure I.13 :** Schémas présentant les différentes étapes de méthode (Mélange à l'état fondu) [72].



**Figure I.14:** Shémas illustrant la methode de (Mélange à l'état fondu) [47].

### **I.8 .Applications des nanocomposites à matrice polymère**

Les nanocomposites à base d'argile ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables [90].

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. General Motors Corp (GM) a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala modèle 2004). Ces dernières sont 7% plus légères et présentent un mieux état de surface, tout en étant plus facilement recyclables [90].

Les nanocomposites présentent un intérêt pour leur propriétés barrières aux gaz qui pourraient leur ouvrir des applications dans l'emballage en remplacement des multicouches. Des essais réalisés sur les polyoléfinés par la division emballage d'Alcan ont abouti à une réduction de la perméabilité à l'oxygène de 30% alors que 200% de réduction serait nécessaire pour envisager des applications dans ce domaine. A noter que dans le domaine de l'emballage alimentaire, les normes en matière de perméabilité aux gaz et aux arômes ne permettent pas l'utilisation de polymères sans réaliser des matériaux multicouches [90]. L'incorporation d'argile limite à 15 ou 20% la valeur initiale de la transmission d'oxygène dans le polymère seul. Triton Systems (Chelmsford, Massachusetts) et l'US Army travaillent sur des emballages non réfrigérés capable de maintenir la fraîcheur des aliments pendant trois ans. L'utilisation de nanocomposites doit permettre d'augmenter la durée de conservation de divers aliments. La société InMat. (New Jersey) a développé plusieurs applications de barrière pour ses revêtements nanocomposites notamment dans les balles de tennis pour conserver la pression interne plus longtemps. Le principe de barrière a trouvé une application concrète plutôt insolite dans la dispersion d'herbicide dans les systèmes souterrains d'irrigation: grâce à l'ajout d'argile, l'herbicide qui est contenu à l'intérieur même des tuyaux plastiques et qui empêche les racines de s'accrocher est diffusé beaucoup plus lentement, augmentant ainsi la durée d'utilisation du dispositif [90]. Le caractère ignifuge des polymères est classiquement amélioré de deux façons:

-Utilisation d'un polymère ignifuge intrinsèque comme le PVC ou les fluoropolymères ;  
-Utilisation de produits ignifuges comme le tri hydrate d'aluminium, hydroxyde de magnésium ou des composants organiques bromés. Certains de ces produits nécessitent de forts taux de charge, jusqu'à 60% en masse, impliquant une forte densité du composite, une mauvaise flexibilité, des difficultés de mise en forme, de faibles propriétés mécaniques [91]. Les nanocomposites silicate-polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelque pour cents) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée; 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau. Comme films : une autre application est le revêtement de matériaux polymères transparents. Les nanocomposites font partie des activités de grands groupes comme Bayer, GE, Honeywell à côté de start-ups beaucoup plus spécialisées.

Parmi les applications de poly (méthyle méthacrylate) (PMMA), il est important de souligner leur utilisation dans des pièces pour ordinateurs, fibres optiques, panneaux lumineux 3D, déflecteurs solaires, équipements orthodontiques, et autres [92, 93]. Autres applications potentielles de ces nanocomposites (PMMA) sont diverses et vont des usages antibalistiques [94], anticorrosion [95] et dentaires [96].

**Référence bibliographique**

1. Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci.* 2003; 28:1539-641.
2. He H, Duchet J, Galy J, Gerard JF. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 28: 171-6.
3. Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem Mater.* 1994; 6: 1017-22.
4. Meier LP, Nueesch R, Madsen FT. Organic Pillared Clays. *J Colloid Interface Sci.* 2001; 238: 24-32.
5. He HP, Frost RL, Deng F, Weng JX, Yuan P. Conformation of surfactant molecules in the interlayer of montmorillonite studied by  $^{13}\text{C}$  MAS NMR. *Clay Clay Miner.* 2004; 52: 350-6.
6. Yilmaz O a, Cheaburu CN, Durraccio D, Gulumser G, Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Appl. Clay sci.* 2010; 49: 288-97.
7. Hattab Y, Benharrats N. Thermal stability and structural characteristics of PTHF-MMT organophile nanocomposite. *Arab J Chem.* 2015; 8: 285-92.
8. . Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim YH, Kotaka T, Tateyama H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer.* 2000; 41: 3887–3890.
9. Morejon L, Mendizabal E, Delgado JA, Davidenko N, Lopez-Dellamary F, Manriquez R, Ginebra M.P, Gil FJ, Planell J A. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate-styrene) copolymeric beads for bone cements. *Lat. Am. Appl. Res.* 2005; 35: 175–182.
10. Ryu JG, Park SW, Kim H, Lee JW. Power ultrasound effects for in situ compatibilization of polymer–clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. C.* 2004; 24: 285–288.
11. Zhong Y, Zhu Z, Wang S Q. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. *Polymer.* 2005; 46: 3006–3013.

12. Laus M, Camerani M, Lelli M, Sparnacci K, Sandrolini F, Francescangeli O. Hybrid nanocomposites based on polystyrene and reactive organophilic clay. *J. Mater. Sci.* 1998; 33: 2883–2888.
13. Fu X, Qutubuddin S. Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. *Mater. Lett.* 2000; 42: 12–15.
14. Fu X, Qutubuddin S. Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer.* 2001; 42: 807–813.
15. Li H, Yu Y, Yang Y. Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier. *Eur. Polym. J.* 2005; 41: 2016–2022.
16. Choi YS, Kim YK, Chung I J. Poly (methyl methacrylate-co-styrene)/silicate nanocomposites synthesized by multistep emulsion polymerization. *Macromol. Res.* 2003; 11: 418–424.
17. Mahdavian AR, Ashjari M, Makoo A B. Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization. *Eur. Polym. J.* 2007; 43: 336–344.
18. Matusinovic Z, Rogosic M, Sipusic J. Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization. *Polym. Degrad. Stab.* 2009; 94: 95–101.
19. Xu M, Choi YS, Kim YK, Wang K H, Chung IJ. Synthesis and characterization of exfoliated poly (styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS, *Polymer.* 2003; 44: 6387–6395.
20. Diaconu G, Paulis M, Leiza JR. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer.* 2008; 49: 2444–2454.
21. Morgan A B, Gilman J W, Harris R H, Jackson CL. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000; 83 - 53.
22. Chen T H, Zhu J J, Li B H, Guo S Y, Yuan Z Y, Sun P C. Ding. Exfoliation of Organo-Clay in Telechelic Liquid Polybutadiene Rubber .*Macromolecules.* 2005; 38: 4030-4033.

23. Meneghetti P, Qutubuddin S. Synthesis of poly (methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using a zwitterionic surfactant. *Langmuir*. 2004; 20: 3424-3430.
24. Zanetti M, Lomakin A, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 2000; 279:1-9.
25. Meneghetti P, Qutubuddin S. Application of mean-field model of polymer melt intercalation in organo-silicates for nanocomposites. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 288:387-9.
26. Boucard S. développement de formulations polyoléfines / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructure par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. 2004; 72-126.
27. Jozja N. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Thèse de doctorat. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans. 2003.
28. Chen B, Evans JRG, Greenwell C, Whiting A. A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 2008; 37: 568–594.
29. Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28:1539–1641.
30. Shipp DA. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Academic Press. 2011; 2011:265-276.
31. Beyer G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plast Addit Compound*. 2002; 4: 22–7.
32. Fornes TD, Paul D R. Modelling properties of nylon6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*. 2003 ; 44 : 4993-5013.
33. Mathieu-Sicaud A, Mering J, Perrin-Bonnet I. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. 1951 ; 74 : 439-455.
34. Didier G. Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. Thèse matériaux. Lyon : Claude Bernard-Lyon. 1972, 109.
35. Gaboriau H. Propriétés de bentonites. In: *Geo-bento*; INSA Tech. Paris. 1998.15.
36. Worall WE. *Clays: their nature, origin and general properties*. MacLaren & sons, London, 1968.

37. Laus M, Camerani M, M Lelli M, Sparnacci K, Sandrolini F, Francescangeli O. Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay. *J. Mater. Sci.* 1998; 33: 2883- 2888.
38. Gherardi B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique : Université d'Orléans. 160, 1998.
39. Medout-Marer V, Belarbi H, Thomas P, Morato F, Giuntini J C, Douillard J. Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay. *Colloid Interface. Science.* 1998; 202: 139-148.
40. Stul M, Mortier W J. The heterogeneity of the charge density in montmorillonites. *Clays and clay minerals.* 1974; 22: 391-396.
41. Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res. Soc. Proc.* 1990; 171: 45-50.
42. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R.* 2000; 28: 1-63.
43. Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung TC. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chem Mater.* 2001; 13: 3516-23.
44. Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng.* 2000; 279: 1-9.
45. Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy clay nanocomposites. *Chem. Mater.* 1995; 7: 2144-2150.
46. Wang Z, Pinnavaia T J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadite nanolayers in an elastomeric. *Chem. Mater.* 1998; 10: 1820-1826.
47. Jeon HG, Jung HT, Hudson SD. Morphology of polymer/silicate nanocomposites. *Polymer Bulletin.* 1998; 41: 107- 113.
48. Jordan J W. Alteration of the Properties of Bentonite by Reaction with Amines. *Mineral. Mag.* 1949; 28: 598-605.
49. Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.* 1981; 16: 1-21.
50. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ion.* 1986; 22: 43-51.
51. Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater.* 1996; 8: 29-35.

52. Kim C-M, Lee D-H, Hoffmann B, Kressler J, Stoppelmann G. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites. *Polymer*. 2001; 42: 1095–100.
53. Kornmann X, Lindberg H, Berglund LA. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*. 2001; 42: 1303–10.
54. Zerda AS, Lesser AJ. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. *J Polym Sci Polym Phys*. 2001; 39: 1137–46.
55. Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*. 2001; 42: 5947–52.
56. Huang J-C, Zhu Z-K, Yin J, Qian X-F, Sun Y-Y. Poly(etherimide)/ montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer*. 2001; 42: 873–7.
57. Plueddemann E P. Silane coupling agents. 2<sup>nd</sup> Ed, New York. 1991.
58. Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Blackie A & P, Chapman & Hall, London. 1993.39.
59. Lan T, Pinnavaia TJ. Clay-reinforced epoxy nanocomposites . *Chem. Mater*. 1994; 6: 2216- 2219.
60. Kelly P, Akelah A, Qutubuddin S, Moet A. Reduction of residual stress in montmorillonite / epoxy compounds. *J. Mater. Sci*. 1994; 29: 2274-2280.
61. Messersmith PB, Giannelis EP. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Chem. Mater*. 1994; 6:1719-1725.
62. Pinnavaia T J, Lan T, Wang Z, Shi H, Kaviratna P D. Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties, and mechanism of formation. *ACS Polym. Mat. sci. Eng. Proc*. 1995; 73: 250-261.
63. Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Epoxy self-polymerization in smectite clays”. *J. Phys. Chem. Solids*. 1996; 57: 1005-1010.
64. Lubin G. Handbook of fiberglass and advanced plastics composites. Polym. techn. ser, New York. 1969.
65. Yang YS, Lee LJ. Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer*. 1988; 29: 1793-1800.
66. Okada A, Usuki A, Kurauchi T, Kamigaito O. Polymer-Clay Hybrids, Hybrid Organic-Inorganic composites . American Chemical Society. 1995; 585: 55-65.

67. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, Kaji K. Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part B.* 1995; 33: 1039- 1045.
68. Lemmon J P, Wu J, Oriakhi C, Lerner M M. Preparation of nanocomposite containing poly (ethylene oxide) and layered solids. *Electrochimica Acta.* 1995; 40: 2245-2249.
69. Biasci L, Aglietto M, Ruggeri G, Ciardelli F. Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. *Polymer.* 1994; 35: 3296-3304.
70. Moet A, Akelah A, Salahuddin N, Hiltner A, Baer E. Layered silicate/ATBN nanocomposite. *Mat. Res. Soc. Proc.* 1994; 351: 163-170.
71. Sriksirin T, Moet A, Lando J B. Polydiacetylene-inorganic clay nanocomposites. *Polym. Adv .Tech.* 1998; 9: 491-503.
72. Messersmith PB, Giannelis EP. Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) layered silicate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci. Part A,* 1995; 33: 1047-1057.
73. Vaia R A, Ishi H, Giannelis E P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* 1993; 5: 1694-1696.
74. Moet A, Akelah A, Hiltner A, Baer E. Layered silicate/polystyrene nanocomposite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994; 351: 91-96.
75. Pinnavaia T J, Lan T, Kaviratna P D, Wang M S. Clay-polymer nanocomposites polyether and polyimide systems. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994; 346: 81-87.
76. Yano K, Usuki A, Okada A. Synthesis and properties of polyimide/QQe-clay hybrid films. *J. Polym. Sci. Part A.* 1997; 35: 2289-2294.
77. Ke Y, Long C, Qi Z. Crystallization, properties, and crystal nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *J. Appl. Polymer. Sci.* 1999; 71: 1139-1146.
78. Usuk A I, Kato M, Okada A, Kurauchi T. Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 63: 137-139.
79. Kato M, Usuki A, Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 66: 1781-1785.
80. Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuk A, Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride modified polypropylene oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; 67: 87-92.

81. Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*. 1997; 30: 6333-6338.
82. Jeon HG, Jung HT, Hudson SD. Morphology of polymer/silicate nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 1998; 41: 107- 113.
83. Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A*. 1993; 31: 2493- 2498.
84. Kawasumi M, Hasegawa N, Usuki A, Akane O. Nematic liquid crystal / clay mineral composites. *Mater. Eng. Sci. C*. 1998; 6: 135- 143.
85. Vaia R A, Sauer B B, Tse O K, Giannelis E P. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. *J. Polym. Sci.: Part B*. 1997; 35: 59- 67.
86. Lee D C, Jang L W. Preparation and characterisation of PMMA- clay hybrid composite by emulsion polymerisation. *J. Appl. Polym. Sci*. 1996; 61: 1117- 1122.
87. Lee DC, Jang L W. Characterisation of epoxy-clay hybrid composite prepared by emulsion polymerisation. *J. Appl. Polym. Sci*. 1998; 68: 1997- 2005.
88. Bousmina M. Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2006; 39: 4259–4263.
89. Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, Giannelis E P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*. 1995; 28: 8080–8085.
90. Gloaguen J-M, Lefebvre J-M. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur*. 2007 ; AM : 5205-11.
91. Natchtigall S MB, Miotto M, Schneider E E, Mauler R S, Forte M M C. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials. *Eur. Polym. J*. 2006; 42: 990-999.
92. Neumann MG, Schmitt CC, Goi BE. Thioxanthone sensitized photodegradation of poly (alkyl methacrylate) films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010; 115:1283-1288.
93. Luchea J, Rogaumea T, Richard F , Guillaume E. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter. *Fire Safety Journal*. 2011; 46:451-461.
94. Lelli G, Kenny JM, Torre L. Transparent polymer nanocomposites for anti-ballistic applications Third nanofun-poly workshop, Prague. 2005, 45.

- 95.** Wang TL, Hwang WS, Yeh MH. Preparation, properties, and anticorrosion application of poly (methyl meth-acrylate)/montmorillonite nanocomposites coating on brass via solution polymerization. *J Appl Polym Sci.* 2007;104:4135–4143.
- 96.** Salahuddin N, Shehata M. Polymethylmethacrylate–montmorillonite composites: preparation, characterization and properties *Polymer.* 2001; 42:8379–85.

# **Chapitre II**

## **Matériels et méthodes**

## II. Introduction

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisés.

Ce chapitre est divisé en trois parties fondamentales :

- 1) Synthèse de la montmorillonite fractionnée et organiquement modifiée.
- 2) Synthèse des matériaux hybrides (nanocomposites) à base de poly méthyle méthacrylate PMMA et la montmorillonite organiquement modifiée élaborée précédemment par la méthode de polymérisation In-Situ. Par le même procédé, des nanocomposites à base d'un mélange : copolymère à base de méthyle méthacrylate et du styrène P (MMA/St) mélangé avec l'organoargile par la méthode de copolymérisation In-Situ.
- 3) Ce chapitre contient aussi les différentes caractérisations réalisées à savoir :
  - Les rayons X pour la détermination de l'espace interfolié  $d_{001}$  ainsi que la structure (intercalée, exfoliée ou tout simplement une structure conventionnelle).
  - La microscopie électronique à balayage (MEB) est un moyen qui aide le DRX à avoir une idée sur la structure du matériau hybride.
  - La microscopie à force atomique (MFA) est un moyen d'avoir une idée sur la rugosité de la surface de la montmorillonite.
  - L'infrarouge (IR) est un moyen de vérifier si l'alkyl ammonium est présent dans le matériau hybride.
  - ATG (Analyse thermogravimétrique) est moyen d'avoir une idée sur la dégradation du nano composite relativement au polymère vierge.
  - ATD (Analyse thermodifférentielle) est un moyen de connaître le changement de phase du nano composite et la température de ramollissement (température de transition vitreuse  $T_g$ ).

### II.1. Protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration des matériaux

Trois argiles gonflantes, Maghnia, Maadid et Chaaba El-Hamra obtenus dans différentes régions d'Algérie ont été étudiées. Trois agents tensioactifs (octadécylamine (ODA), chlorure de 1-hexadécyltriméthylammonium (HDTACl) et N,Ndiméthylhexadécylamine (DHDA) ont été achetés chez Aldrich, Alfa Aesar et Fluka respectivement.

### II.1.1. Préparation de la montmorillonite sodique

Les montmorillonites (Maghnia, Maadid et Chaaba El-Hamra) ont d'abord été lavées avec de l'eau distillée et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) 30% en utilisant un processus d'agitation pendant 48 heures afin d'éliminer les matières organiques. Les suspensions ont été ensuite lavées plusieurs fois dans de l'eau distillée à température ambiante et séchées à  $50^\circ C$  pendant une semaine.

Seulement la montmorillonite de Maghnia (MMT) a été ajoutées dans une solution NaCl avec un rapport massique argile/NaCl = 100 / 5,55 (correspond à  $1CEC=95$  meq/100 g) et agitées pendant 8 heures à ( $70^\circ C$ ). Les suspensions ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée par une méthode de centrifugation jusqu'à ce qu'aucun ion chlorure ne soit détecté avec le test de solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) (0,1N). Le précipité a ensuite été séché à  $80^\circ C$  pendant 24 heures dans l'étuve à vide. Le produit a été broyé et tamisé à travers  $90\ \mu m$  pour une utilisation ultérieure. La montmorillonite sodique est désignée (Na-MMT).

### II.1.2. Préparation de la montmorillonite sodique fractionnée

Les suspensions de la montmorillonite ont été placées dans des tubes à centrifuger, puis la suspension a été siphonnée par aspiration à l'aide d'une seringue afin de récupérer la fraction de la montmorillonite dont la taille des particules est  $<2\ \mu m$ . Les rejets (précipités) ont été collectés et stockés pour d'autres applications.

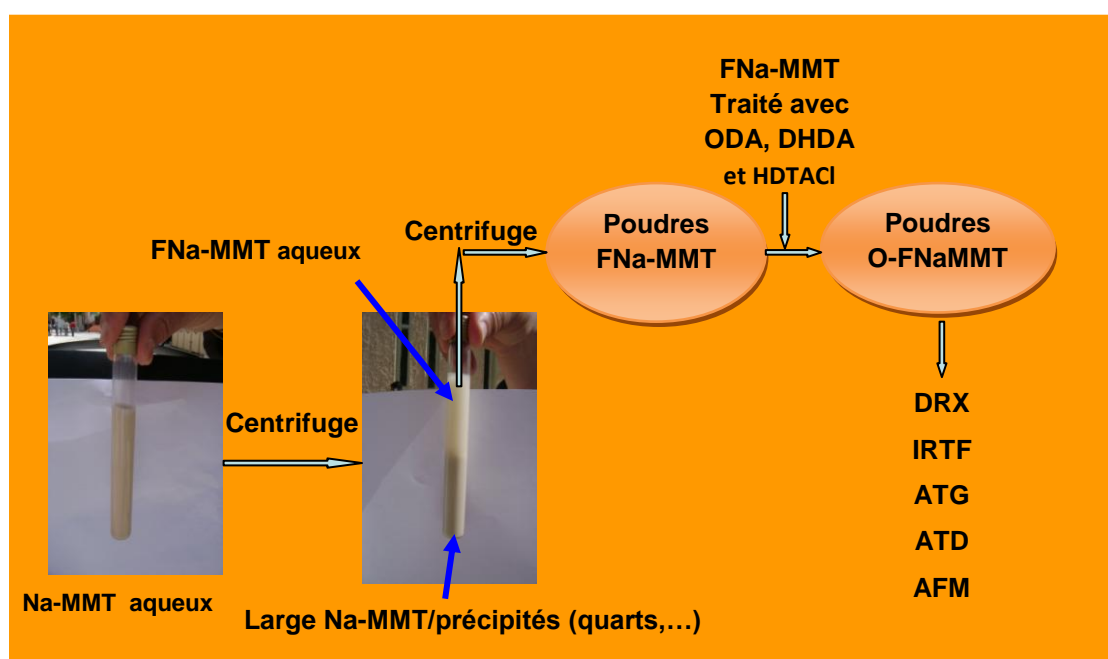
Pour chaque échantillonnage, la procédure a été répétée plusieurs fois pour recueillir une quantité adéquate de montmorillonite fractionnée. La suspension récupérée a été ensuite séchée à  $80^\circ C$  et broyée avec un mortier. La montmorillonite fractionnée a été désignée comme FNa-MMT voir la figure II.1.

### II.1.3. Préparation d'organomontmorillonites

L'organo-montmorillonite a été préparée par un échange cationique entre la montmorillonite sodique fractionnée et les alkyl ammoniums (surfactants): ODA, DHDA et HDTACl en solution aqueuse. 30 g de la montmorillonite sodique fractionnée a été dispersée dans 500 ml d'eau chaude ( $80^\circ C$ ) et agitée pendant 1h. 7,68 g, 7,68 g et 9,12 g d'ODA, DHDA et HDTACl respectivement ont été dissous dans un mélange d'eau distillée et d'acide chlorhydrique (36%) à  $80^\circ C$  pendant 3 h

sous agitation. Les mélanges obtenus ont été laissés à eux-mêmes à température ambiante sans agitation pendant environ 24h.

Tous les produits organomontmorillonites ont été lavés avec de l'eau distillée à 80 °C jusqu' à un test négatif avec  $\text{AgNO}_3$  (absence des ions de chlorure). Les précipités ont ensuite été séchés pour obtenir des organomontmorillonites avec : octadécylammonium (ODA-MMT), N, N diméthylhexadécylammonium (DHDA-MMT) et 1-hexadécyltriméthylammonium chloride (HDTACI-MMT). Le schéma représenté ci-dessous résume les procédures de modification d'argile.



**Figure II.1:** Schémas illustrant la méthode de préparation de montmorillonite sodique fractionnée et organiquement modifiée.

#### II.1.4.préparation des Nanocomposites par la méthode de polymérisation in-situ

Dans cette étude nous avons choisi la montmorillonite intercalée par ODA (ODA-MMT). Les produits utilisés sont:

Méthyle méthacrylate (MMA) ( $d=0,936 \text{ g/cm}^3$ ), provient de Alfa Aesar, le styrène de Technobell, le peroxyde de benzoyle d'Alfa Aesar, toluène de Biochem, l'hexane et le méthanol de GPR Rectapur, le dichlorométhane de Sigma Aldrich et ODA-MMT préparés précédemment.

#### II.1.4.1. Synthèse des nanocomposites: poly méthyle méthacrylate/organomontmorillonite (PMMA/OMMT)

La procédure utilisée pour préparer PMMA/ OMMT (nanocomposites d'argile) avec un pourcentage massique d'argile de  $x\%$  ( $x=1, 3, 5$  et  $7\%$ ) est le suivant :

D'abord une quantité appropriée d'argile modifiée ( $0, x \text{ g}$ ) a été mise en suspension dans  $30 \text{ ml}$  de toluène sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante.  $(10-0,x)$ gramme de monomère de méthyle méthacrylate et  $0,097 \text{ g}$  d'initiateur (peroxyde de benzoyle) ont été ajoutés à cette solution. Sous agitation magnétique, la solution a été agitée pendant  $5 \text{ h}$  à  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'azote et le produit final a été isolé après précipité dans  $800 \text{ ml}$  d'hexane. Les nanocomposites de PMMA/ argile ont été séchés à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  sous vide pendant  $5 \text{ h}$ .

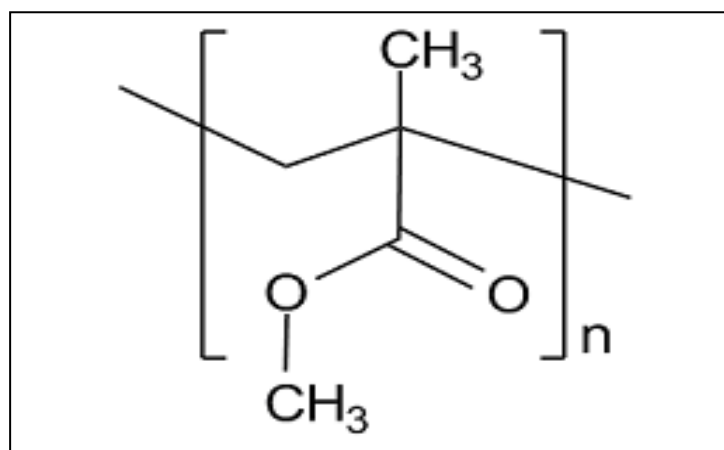
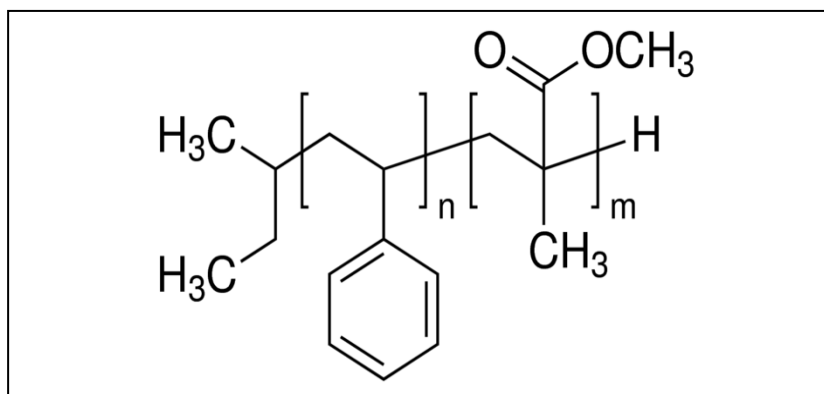


Figure II.2: La structure de poly méthyle méthacrylate.

#### II.1.4. 2. Synthèse de nanocomposites par copolymérisation du méthyle méthacrylate et styrène /ODA-MMT : P (MMA / St) /OMMT

Même procédure a été suivie comme précédemment pour synthétiser P (MMA / St) / OMMT nanocomposites mais en absence du toluène.  $50\%$  de monomère de méthacrylate et  $50\%$  de monomère monomère de styrène ont été mélangés et le produit final isolé après dissolution dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et précipité dans le méthanol.



**Figure II.3:** La structure de copolymère de méthyle méthacrylate et styrène.

## II.2.Méthodes de caractérisation

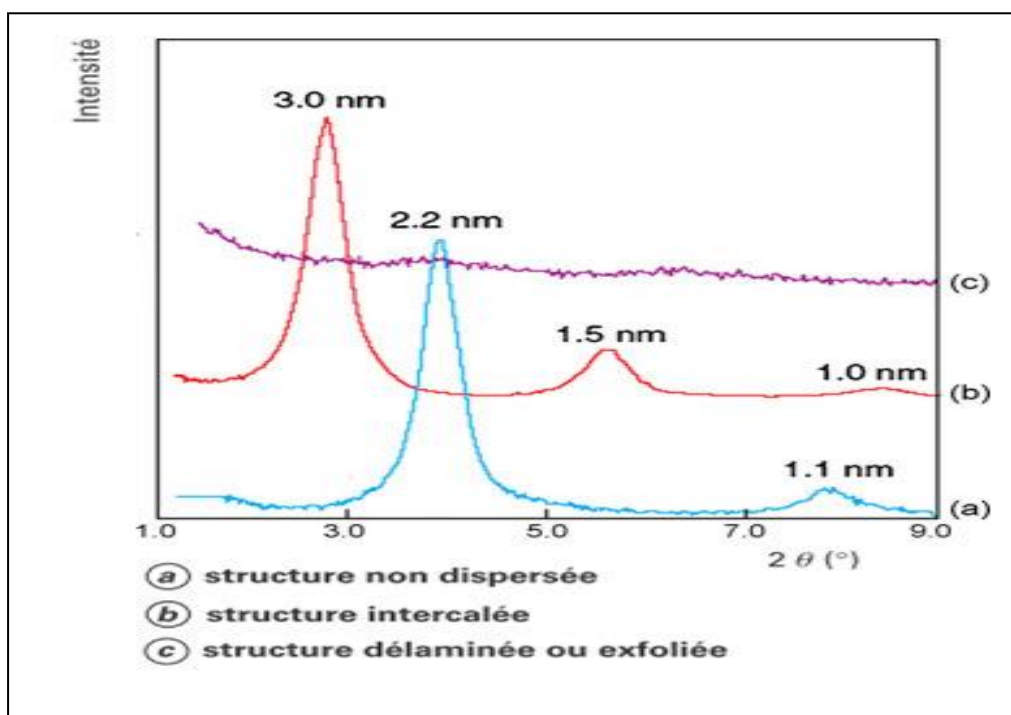
### II.2.1.DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique analytique la plus couramment utilisée pour analyser les nanostructures des nanocomposites (polymères/silicates lamellaires (argiles)). Cette technique permet de déterminer les espaces entre les couches du silicate en utilisant la loi de Bragg:  $2d \sin\theta = n\lambda$ , où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction,  $d$  est la distance entre les plans réticulaires diffractionnels (espace interfolier) et  $\theta$  est l'angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg [1, 2].

Le contrôle de la position, de la forme et de l'intensité des réflexions des couches de silicate permet d'identifier la structure du nanocomposite [3].

Les diffractogrammes sont effectués soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses (<2 $\mu$ m). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme effectué sur une lame orientée ne montrera que les raies (00l) correspondants aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe c [4].

Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Philips diffractometer X'Pert Software) en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

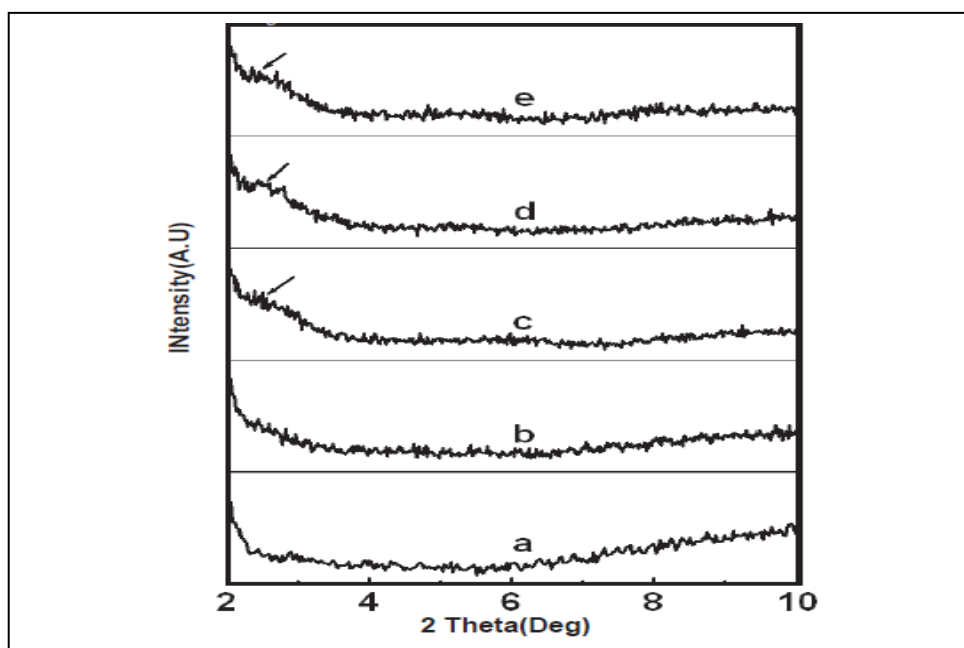


**Figure II.4 :** Diffractogramme DRX illustre l'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique [5].

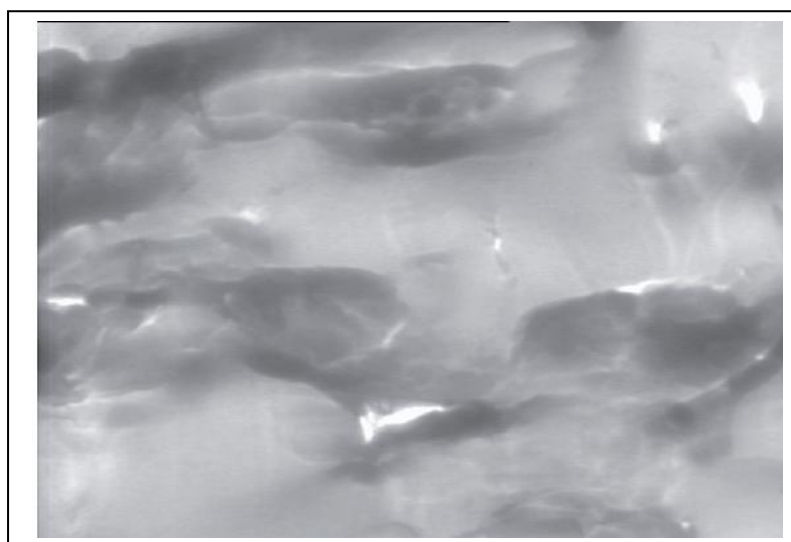
Pour les nanocomposites intercalés, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espacement entre feuillets  $d$ . Le gonflement de l'argile par la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles. L'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur est en outre un indicateur du degré de désordre lors du processus d'intercalation [6].

Huskic et Zigon [7] et Tsung-Yen Tsai et al [8] ont élaboré les nanocomposites PMMA/organomontmorillonite, une structure intercalée a été constaté par diffractogramme DRX. Pour les systèmes exfoliés, le pic de diffraction [001] n'est plus visible, soit parce que la distance entre les feuillets est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente [9]. Généralement, le spectre de micro-composite est semblable avec l'organoargile (pas d'intercalation ou exfoliation) ; la microstructure est donc mise en évidence par la conservation de la distance interfoliaire initiale de l'organoargile. Mais des fois l'organoargile est entouré par le polymère, alors aucun pic a été observé sur le spectre DRX ; ce résultats est supporté par Zidelkheir et al [10] ; qui ont élaboré des nanocomposites Polystyrène/Montmorillonite ; ou aucun pic dans les diffractogramme DRX a été observé (figure II.5). Les images observées par

microscope électronique à transmission (MET) montrent une microstructure (micro-composite) (figure II.6).



**Figure II.5 :** Diffractogrammes DRX des composites PS/OMMT avec différent teneurs massique en OMMT (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 5 et (e) 10 % [10].



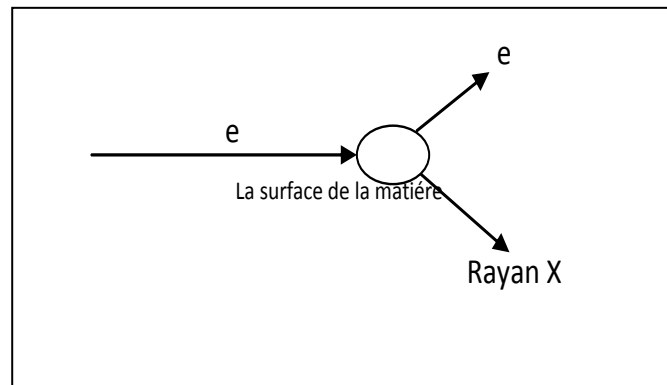
**Figure II.6:** Image MET de composite PS/OMMT à 2% [10].

### II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil électronique basé sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser (précisément les électrons de la surface d'échantillon) qui, en réponse,

réémet des électrons et un rayonnement X. L'intensité du signal émis par l'échantillon dépend à la fois de la nature chimique et de la topographie de la surface. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la composition (cartographie X) et l'état de la surface de l'échantillon analysé.

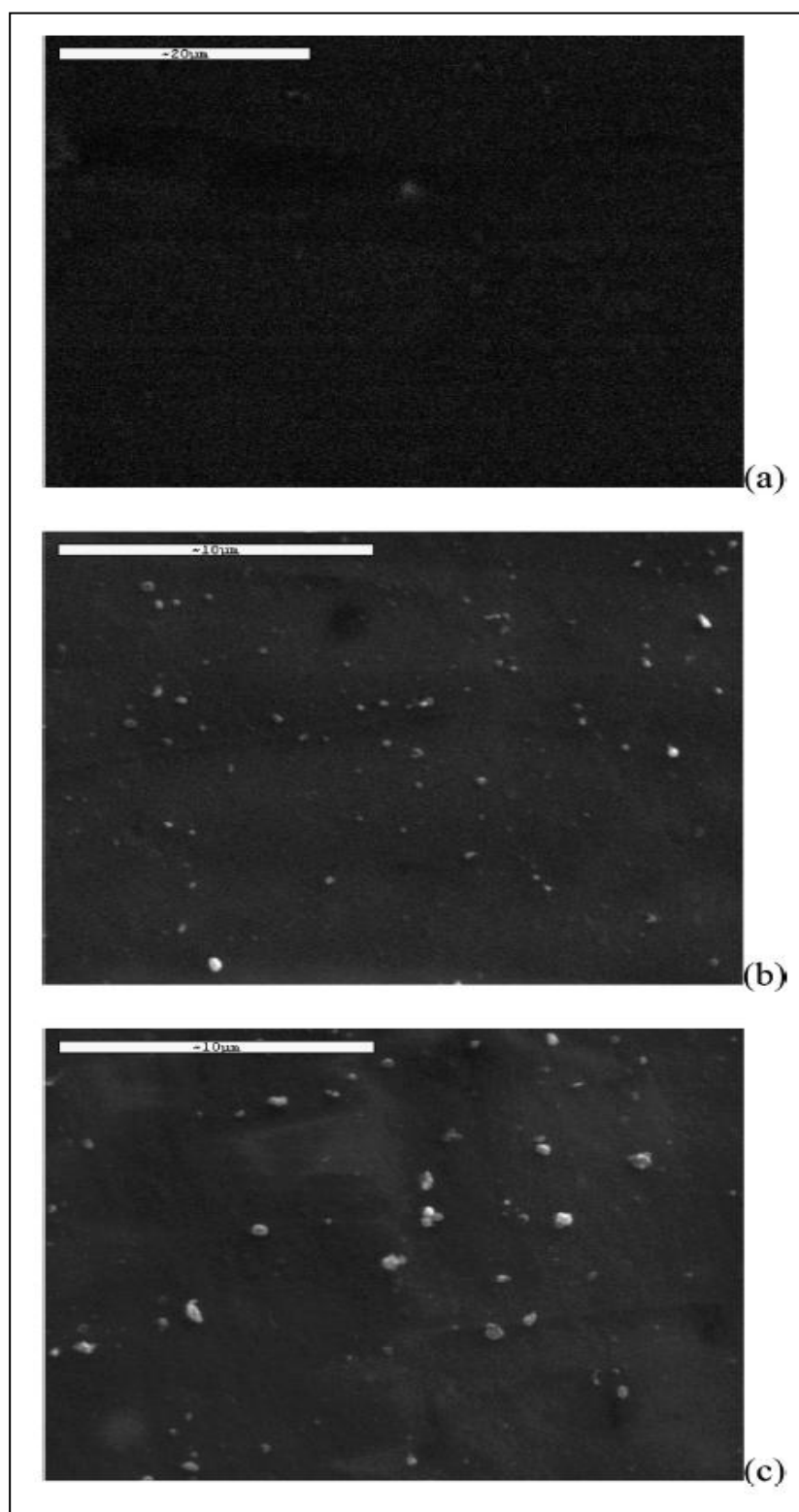
Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque LEO, de type stereoscan 440 couplé à un spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie (EDS) de marque KEVEX.



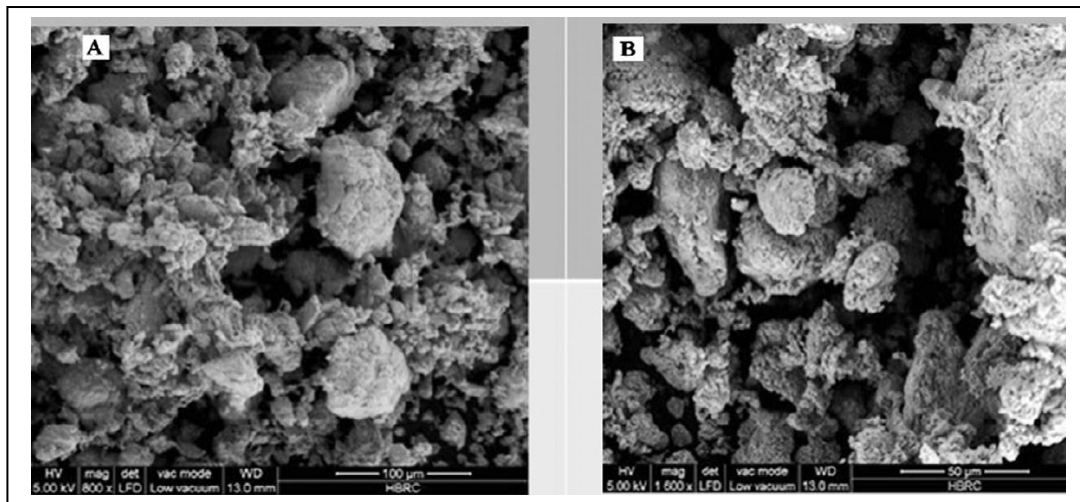
**Figure II.7 :** Principe de microscope électronique à balayage MEB.

**Remarque :** En cas d'un échantillon non conducteur des électrons, il faut le carboniser pour devenir conducteur.

Alexandros et al [11] ont caractérisé les nanocomposites PMMA/organomontmorillonite par microscope électronique à balayage et trouvé que l'argile est bien dispersé dans la matrice PMMA, ainsi ils ont noté qu'il ya coexistence d'une structure exfoliée et intercalée. Ahmed et al [12] ont utilisé le MEB pour caractériser les nanocomposites PMMA/organomontmorillonite et ont trouvé aussi que l'argile est bien dispersé dans la matrice PMMA, ainsi ils ont noté qu'il ya une structure exfoliée. Buruga et Jagannathan [13] ont élaboré des nanocomposites copolymère P(MMA-co-styrene)/Halloysite nanotubes par copolymérisation en émulsion en utilisant l'ultrason, Les analyses par MEB ont révélé une dispersion homogène des nanotubes Halloysite dans la matrice de copolymère et la structure nanométrique du nanocomposite a été constaté.



**Figure II.8 :** Images MEB de polymère PMMA pur (a), et nanocomposite PMMA/argile 2% (b) et 5% (c) montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'argile (en blanc) dans le polymère [11].



**Figure II.9:** Image MEB des nanocomposites PMMA/organomontmorillonite à un teneur massique de 10% [12].

### II.2.3. Microscope à force atomique (AFM)

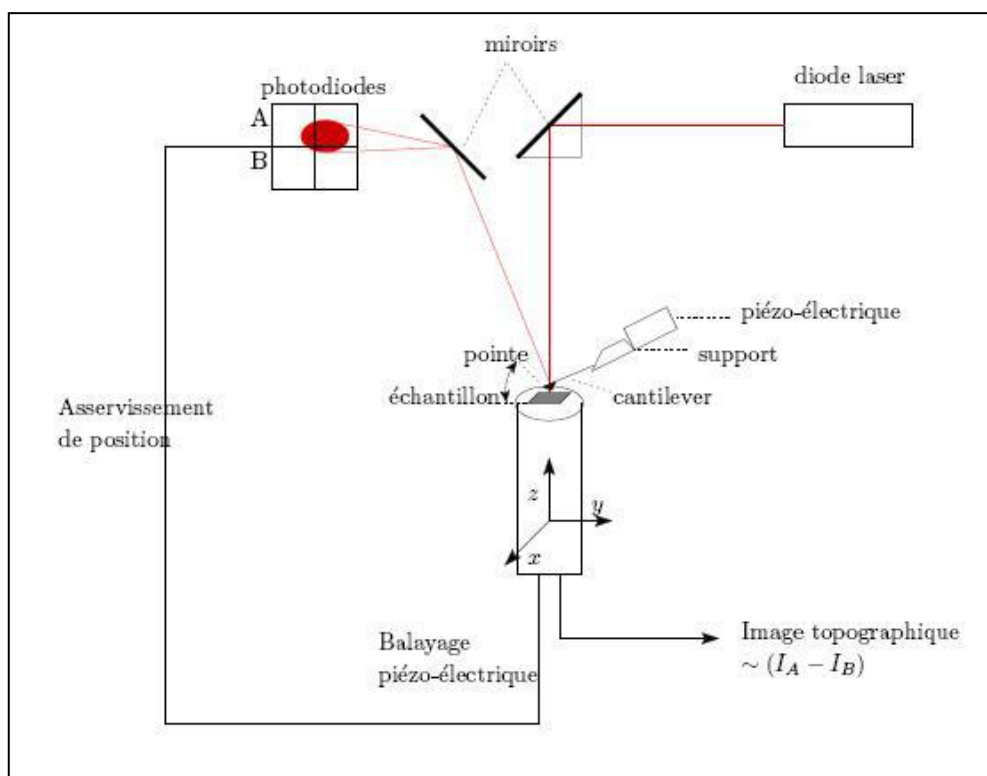
Le principe des microscopies à champs proche repose sur l'interaction, contrôlée par une céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (« *cantilever* » en anglais) qui balaye la surface et les forces (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique (figure II.10). L'échantillon est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace.

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse :

-**L'analyse qualitative**, ou l'on va comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping).

-**L'analyse quantitative**, ou l'on va calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (WSxM) certaines caractéristiques de l'échantillon.

L'AFM est utilisé pour des analyses qualitative et quantitative ; parmi d'autres utilisations c'est la détermination de la rugosité de surface d'un échantillon.



**Figure II.10.** Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Les images de microscopie à force atomique (AFM) des organomontmorillonites ont été obtenues avec un appareil de la société Asylum Research et Oxford Instruments, type: MFP-3D.

## II.2.4. Méthodes d'analyses thermiques

### II.2.4.a. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique de processus de décomposition de plusieurs produits. Dans cette étude, les tests ont été réalisés sur un appareil de type DW5470H63 STA sous atmosphère d'azote.

Dans cette étude, l'ATG a été utilisée pour :

- Étudier la décomposition, l'oxydation et la stabilité thermique de différents matériaux utilisés (MMT brute et organoargiles).
- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés afin d'étudier l'influence des teneurs en organoargile sur la dégradation et la stabilité thermique des matrices polymères.

La première indication de l'amélioration de la stabilité thermique dans les nanocomposites apparaît dans le travail de Blumstein [14] qui a étudié la stabilité thermique du PMMA intercalé dans la montmorillonite. Dans ce travail, l'auteur montre que le PMMA intercalé dans l'argile (10% en poids) (produit par polymérisation radicalaire du monomère intercalé) se dégrade à une température de 40 à 50 ° C supérieure à la dégradation de la matrice PMMA pure.

Il a également constaté que la stabilité thermique du PMMA extrait de la montmorillonite était plus élevée que celle d'un PMMA produit de manière conventionnelle en solution.

Depuis lors et plus particulièrement dans les années 1990, plusieurs auteurs ont attiré l'attention sur la stabilisation thermique apportée par les nanocomposites.

Burnside et Giannelis [15] ont mesuré par TGA (sous flux d'azote) la stabilité thermique du poly (diméthylsiloxane) dispersé dans un organomontmorillonite (10% en poids) ; d'où ils ont déduit que le nanocomposite à une structure exfoliée.

Une augmentation de la stabilité thermique a également été rapportée pour des nanocomposites intercalés préparés par polymérisation en émulsion de méthyle méthacrylate [16], de styrène [17] et de précurseurs époxy [18] en présence de Na-montmorillonite gonflée à l'eau. Dans tous les cas, la décomposition a été retardée en augmentant la température.

#### II.2.4.b. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique déterminant ce qui arrive aux matériaux, lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis. Elle permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement de l'état physique d'un matériau. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation dans le matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition). Dans le domaine des polymères, les valeurs caractéristiques qui peuvent être déterminées lors de cette mesure sont d'une part, la transition vitreuse ( $T_g$ ) et la capacité de chaleur associée dans le cas des polymères amorphes et d'autre part les températures de fusion ( $T_m$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) et leurs enthalpies respectives ( $\Delta H_c$  et  $\Delta H_m$ ) et aussi le taux de cristallinité pour les polymères semi-

cristallins. Plusieurs auteurs ont rapporté que l'incorporation des organoargiles dans les matrices polymères (notamment poly méthyle méthacrylate PMMA, poly styrène PS et copolymère PMMA et PS conduit à une augmentation de la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) [10, 12, 19]. La présence d'organoargile dans le nanocomposite restreint le mouvement des chaînes segmentaires de polymère [20]. En outre, le chargement en argile peut être considéré comme une phase minérale, et par conséquent l'état caoutchouteux du matériau diminue.

### **II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Les techniques IRTF de transmission et de réflexion sont utilisées essentiellement pour connaître les différentes fonctions chimiques à la surfaces des matériaux élaborés (Si-O-Si, -OH, Al-O, C=C, C-N....) et nous donner des informations concernant les différentes modifications dues à des traitements chimiques ou physique de ces matériaux. Les échantillons ont été conditionnés sous forme d'une pastille (dispersion de l'échantillon dans KBr) pressée sous un poids suffisant. Les spectres infrarouges à transformée de fourier (IRTF) ont été réalisés entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (Shimadzu FTIR 830 spectrophotometer).

**Références bibliographique**

1. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R*. 2000 ; 28 :1–63.
2. Porter D, Metcalfe E, Thomas M J K. Nanocomposite fire retardants- a review. *Fire Materials*. 2000 ; 24:45–52.
3. Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003; 28:1539-1641.
4. Jouenne C A. Ed. *Traité de céramiques et matériaux minéraux* Septima, 1990.
5. Pavlidoua C D, Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008;33:1119–1198.
6. Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, Giannelis E P. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. *Chemical Materials*. 1998; 8:2628-2635.
7. Huskic M, Zigon M. PMMA/MMT nanocomposites prepared by one-step in situ intercalative solution polymerization. *European Polymer Journal*. 2007 ;43:4891–4897.
8. Tsai T, Lin M, Chang C, Li C. Morphology and properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by in-situ solution polymerization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010; 71:590–594.
9. Gloaguen J-M, Lefebvre J-M. Nanocomposites polymères/Silicates en feuillets. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615V1. 2007.
10. Zidelkheir B, Boudjemaa S, Abdel-Goad M, Djellouli B. Preparation and Characterization of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by Melt Intercalative Compounding. *Iranian Polymer Journal*. 2006; 15: 645-653.
11. Nikolaidis K, Achilias S, Karayannidis P. Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2011; 50:571–579.
12. Youssef M, Malhat FM, Abdel Hakim AA, Dekany I. Synthesis and utilization of poly (methylmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017; 10: 631-642.

13. Buruga K, Jagannathan T K. Ultrasound assisted Synthesis of Poly (styrene-Co-methylmethacrylate)-HNT's Nanocomposites by In-Situ Emulsion Copolymerization and its Characterization. *Materials Today: Proceedings*. 2017; 4: 7467–7475.
14. Blumstein A. Polymerization of adsorbed monolayers: Thermal degradation of the inserted polymers. *J. Polym.Sci. A*. 1965; 3:2665-2673.
15. Burnside SD, Giannelis EP. Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem.Mater*. 1995; 7:1597-1600.
16. Lee D C, Jang L W. Preparation and characterisation of PMMA- clay hybrid composite by emulsion polymerisation. *J. Appl. Polym. Sci*. 1996; 61:1117- 1122.
17. Lee DC, Jang L W. Characterisation of epoxy-clay hybrid composite prepared by emulsion polymerisation. *J. Appl. Polym. Sci*. 1998; 68:1997- 2005.
18. Schmidt D F. Polysiloxane/layered silicate nanocomposites: synthesis characterization and properties. PhD thesis, Cornell University, USA, 2003.
19. Bhanvase BA, Pinjari DV, Gogate PR, Sonawane SH, Pandit AB. Synthesis of exfoliated poly (styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. *Chemical Engineering Journal*. 2012 ; 181–182 : 770– 778.
20. Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Gasegawa N, Usuki A. Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Macromolecules*. 2002; 35: 2042–2049.

# **Chapitre III**

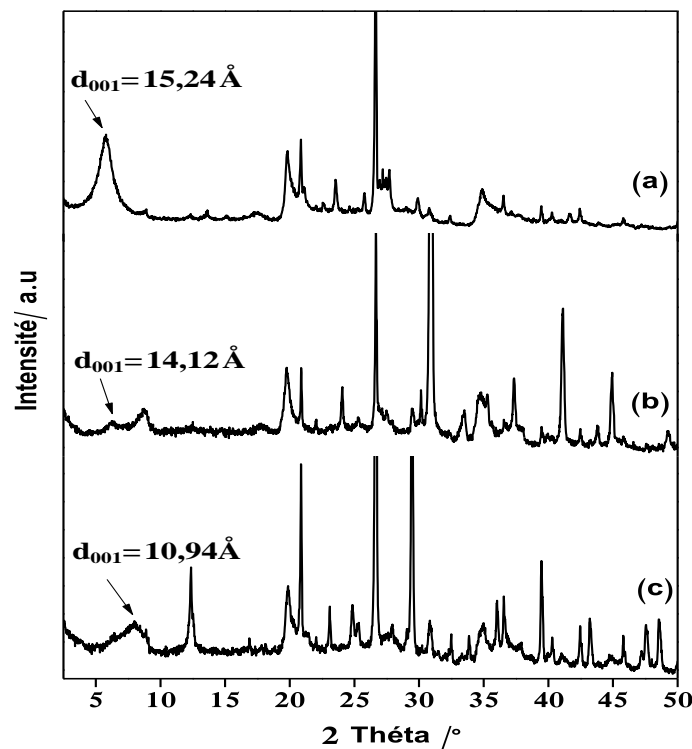
## **Résultats et discussion**

Dans ce dernier chapitre, nous représentons l'essentiel des résultats de caractérisations des échantillons élaborés (organomontmorillonites et nanocomposites polymère/ODA-MMT).

### III.1. Résultats de caractérisation des organomontmorillonites élaborés

#### III.1.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX)

Dans cette étude, la montmorillonite de Maghnia a été sélectionnée en raison de son espace interfolier élevé  $d_{001} = 15,24 \text{ \AA}$ . Cela permet à une quantité adéquate d'agents tensioactifs de s'intercaler dans l'espace interfolier de l'argile (figure III.1).



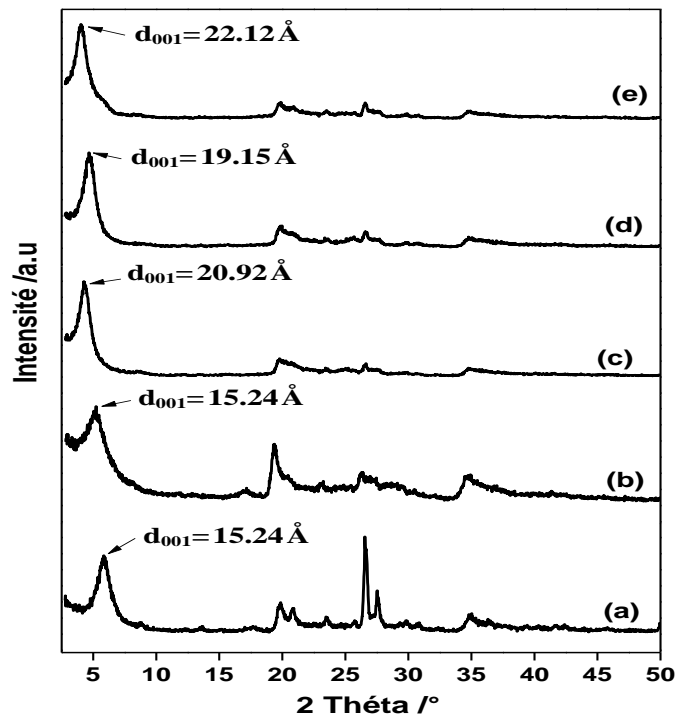
**Figure III.1:** Les diffractogrammes DRX des montmorillonites de Maghnia (a), Chaaba Hamra (b) et Maadid (c).

La figure III.2 a révélé les spectres DRX pour MMT brute, FNa-MMT et les organomontmorillonites (ODA-MMT, DHDA-MMT et HDTACI-MMT). L'équation de Bragg a été utilisée pour calculer l'espace basal du FNa-MMT et des organomontmorillonites. Les diffractogrammes des argiles (MMT brute et FNa-MMT) confirment réellement une bonne purification de l'argile avec:

Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés [1-3], particulièrement celles situées à  $2\theta = 26^\circ$  et  $28^\circ$ .

Les spectres DRX du MMT brute et FNa-MMT révèlent le même pic correspond à (001) réflexion situant à  $2\theta = 5,83^\circ$ , ce qui correspond à  $d_{001} = 15,24 \text{ \AA}$  (c'est l'espace interfolier de l'argile). L'argile (FNa-MMT) intercalée par ODA et DHDA conduit à une augmentation des distances  $d_{001}$ , où les valeurs  $2\theta$  sont situées à  $4,22$  et  $4,61^\circ$  correspondant respectivement à  $d_{001} = 20,92$  et  $19,15 \text{ \AA}$  (figure III.2).

Ces modifications suggèrent une augmentation de l'espace interfolier de l'argile. Cette augmentation est due à l'intercalation de l'alkyl ammonium dans les feuillets d'argile par un mécanisme d'échange cationique. L'intercalation de l'argile (FNa-MMT) avec HDTACI augmente l'espace interfolier ( $2\theta$  situé à une valeur inférieure à  $3,99^\circ$ ) correspondant à  $d_{001} = 22,12 \text{ \AA}$ . C'est environ deux fois la distance du diamètre de van der Waals du groupement triméthyle [4-6]. Lorsque le nombre de carbone de la chaîne principale d'alkyl-amine (ammonium) augmente, l'espace interfolier d'argile intercalé augmente [7].



**Figure III.2 :** Diffractogrammes DRX de montmorillonite brute (MMT) (a), sodique fractionnée (FNa-MMT) (b) et organomontmorillonites modifiées Par différent alkylammoniums (ODA-MMT) (c), (DHDA-MMT) (d) and (HDTACI-MMT) (e).

Ces résultats ont montré que l'espace interfolier de l'argile intercalée par l'alkylammonium quaternaire (HDTACI-MMT) est plus important que celui intercalé par les alkylamines tertiaires et primaires.

### III.1.2. Résultats d'IRTF

Les spectres IRTF de FNa-MMT et des organomontmorillonites ont été représentés sur la figure III.3. Pour l'échantillon (FNa-MMT), des bandes à  $1040\text{ cm}^{-1}$  (dû à la vibration d'élongation du groupement Si-O-Si du Silicate),  $910\text{ cm}^{-1}$  (dû à la vibration de déformation du groupement Al-OH-Al des aluminates),  $860$  et  $432\text{ cm}^{-1}$  (Si -O-Al et vibrations de flexion de la montmorillonite respectivement) ont été observés [8].

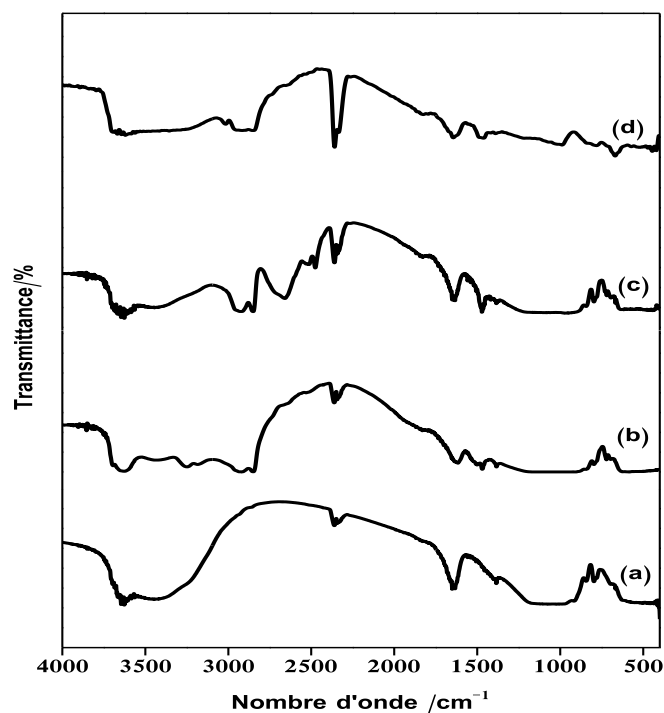
Un pic vers  $3625\text{ cm}^{-1}$  dû à la vibration d'élongation antisymétrique du groupement -OH des feuilles de FNa-MMT a été observé.

Une bande large vers  $3416\text{ cm}^{-1}$  dû à la vibration d'élongation symétrique des molécules d'eau et un pic situé à  $1636\text{ cm}^{-1}$  dû à la vibration de déformation dans le plan des molécules d'eau ont également été observés [9-12]. Ces deux derniers pics sont très sensibles et affectés après l'intercalation des alkyl ammoniums dans FNa-MMT.

Pour les organo-argiles, l'interaction de FNa-MMT avec des cations tensioactifs (ODA, DHDA et HDTACI) a provoqué l'apparition de nouvelles bandes à  $2957$  et  $2834\text{ cm}^{-1}$ , attribuées respectivement à la vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement  $\text{CH}_2$  de la chaîne alkyle.

En outre, l'intensité des bandes -OH (-OH de l'eau) a été fortement réduite en raison de l'intercalation des alkyl ammonium résultant d'élimination des cations interfolier hydratés ( $\text{Na}^+$ ) par des groupes alkylammonium lors de l'échange cationique, conduisant à la formation de surface hydrophobe.

La surface de la montmorillonite intercalée, peuplée par des grosses chaînes d'alkyl ammonium, produit moins d'espace disponible pour l'adsorption des molécules d'eau. L'intensité de ces bandes a été fortement réduite. Tous ces changements indiquent une intercalation de FNa-MMT par les surfactants.



**Figure III.3:** Spectres IRTF de FNa-MMT avant (a) et après l'intercalation par les alkylammoniums ; (ODA-MMT) (b), (DHDA-MMT) (c) and (HDTACI-MMT) (d).

### III.1.3. Analyse thermique

#### III.1.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG)

Les courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) (sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>)) de FNa-MMT (figure III.4) montrent deux étapes de dégradation avec des maximums à 114 °C et 650 °C liés à des pertes de masse suivantes:

La première perte observée est de 7% dans l'intervalle de température de 61-185 °C et le deuxième est de 1,40% entre 560 et 695 °C. Ces deux étapes de perte de masse sont attribués à la désorption de l'eau adsorbée sur la surface des particules d'argile et à la déshydratation des cations hydratés Na<sup>+</sup> dans l'espace interfolier [13,14] et à la déshydroxylation de l'argile (560-695°C)[15]. D'autre part, l'organo-montmorillonite subit un processus de décomposition en quatre étapes :

La vaporisation de l'eau adsorbée sur l'argile aura lieu à des températures inférieures à 200°C (perte de masse de 0,9%). Cette faible perte de masse est une indication d'une diminution de

la teneur de l'eau adsorbée et située dans l'espace interfolier de l'argile, et confirme l'échange des cations hydratés  $\text{Na}^+$  avec des cations tensioactifs (alkyl ammonium) [16, 17].

La décomposition du tensioactif (alkyl ammonium) se produit dans l'intervalle de température entre 200-500°C. La déshydroxylation des aluminosilicates se produit entre 560 et 695 ° C. La dernière étape est associée à la réaction de combustion entre le carbone organique et les substances d'oxygène inorganiques (combustion du charbon de bois) à des températures supérieures à 700 °C [18].

Pour les organomontmorillonites (ODA-MMT figure III.5, DHDA-MMT figure III.6 et HDTACI-MMT figure III.7), les courbes DTG montrent trois pertes de masses. La première perte de masse est de 0,9% (la température située entre 75 et 136 °C) avec un maximum à 105 °C attribuée à la désorption de l'eau physorbée et interfolier.

La seconde perte de masse est de 0,17% à une température de 264 °C pour ODA-MMT, 2,6% à une température de 260°C pour DHDA-MMT et de 6,9% à une température de 290 ° C pour HDTACI-MMT. Ces pics sont associés aux surfactants (alkyl ammonium) adsorbés sur la surface externe de la montmorillonite.

La troisième température maximale s'approche de 400 °C correspond à une perte de masse de 11% pour ODA-MMT, 6,3% pour DHDA-MMT et 6,3% pour HDTACI-MMT sont attribués à la décomposition de l'alkylammonium intercalé entre les feuillets de la montmorillonite.

Xi et al. [19] ont distingué la localisation des surfactants alkyl ammonium réagissant avec la montmorillonite :

- (1) cations surfactants intercalés dans l'espace interfolier de l'argile par échange cationique et liés à des sites de surface par interaction électrostatique;
- (2) un surfactant (cations et / ou molécules) physorbés à la surface externe des particules de l'argile.
- (3) des molécules de surfactant situées dans les espaces interfolier.

Xi et al. [20] ont indiqué que les molécules de surfactant excédant la CEC adhèrent à la surface de l'argile par des forces de van der Waals et que leurs propriétés sont très similaires à celles du surfactant pur. Le surfactant physorbé sur la surface externe, peut être éliminé après lavage, ce qui entraîne une augmentation de la stabilité thermique et une diminution d'énergie de la surface de l'organo-argile résultant [21].

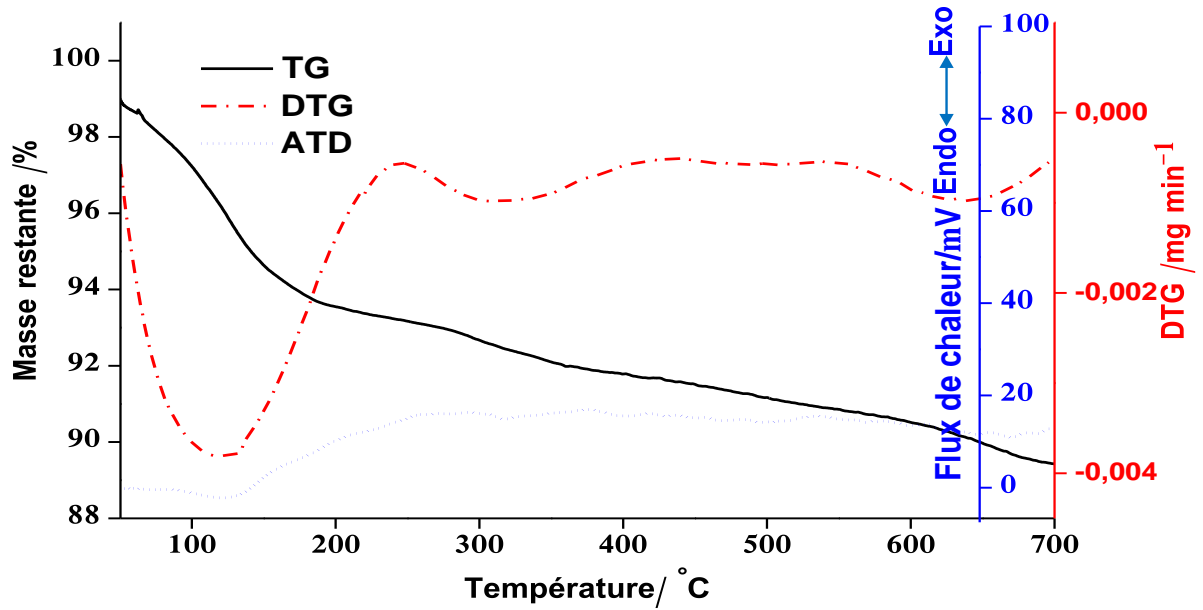


Figure III.4 : Les courbes TG, DTG et ATD de la montmorillonite sodique fractionnée (FNa-MMT).

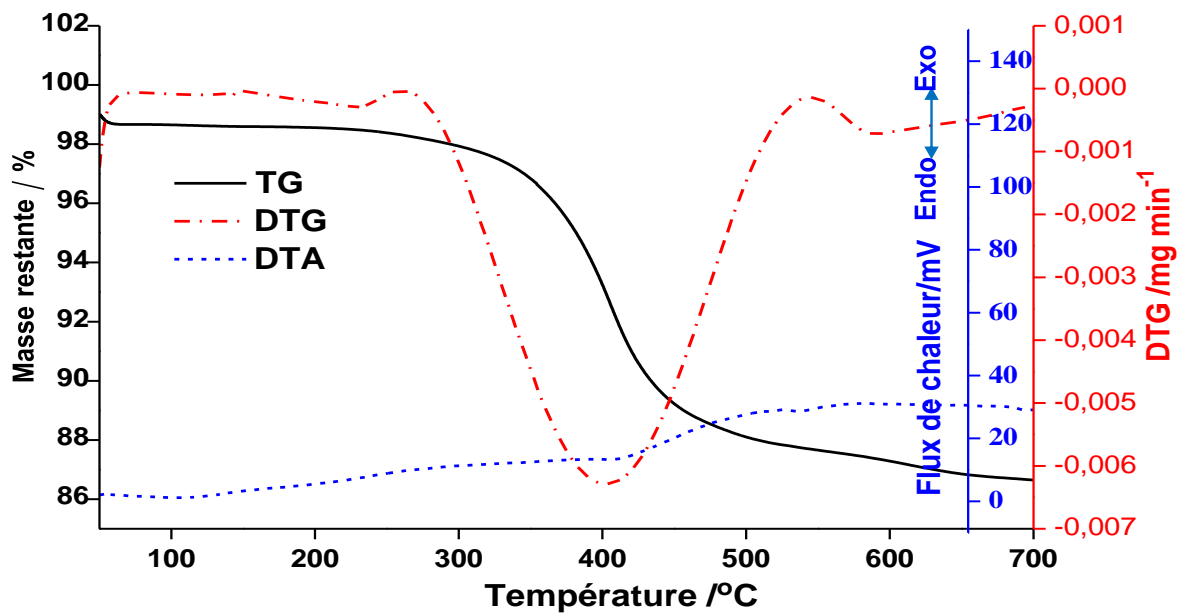


Figure III.5 : Les courbes TG, DTG et ATD de (ODA-MMT) organomontmorillonite.

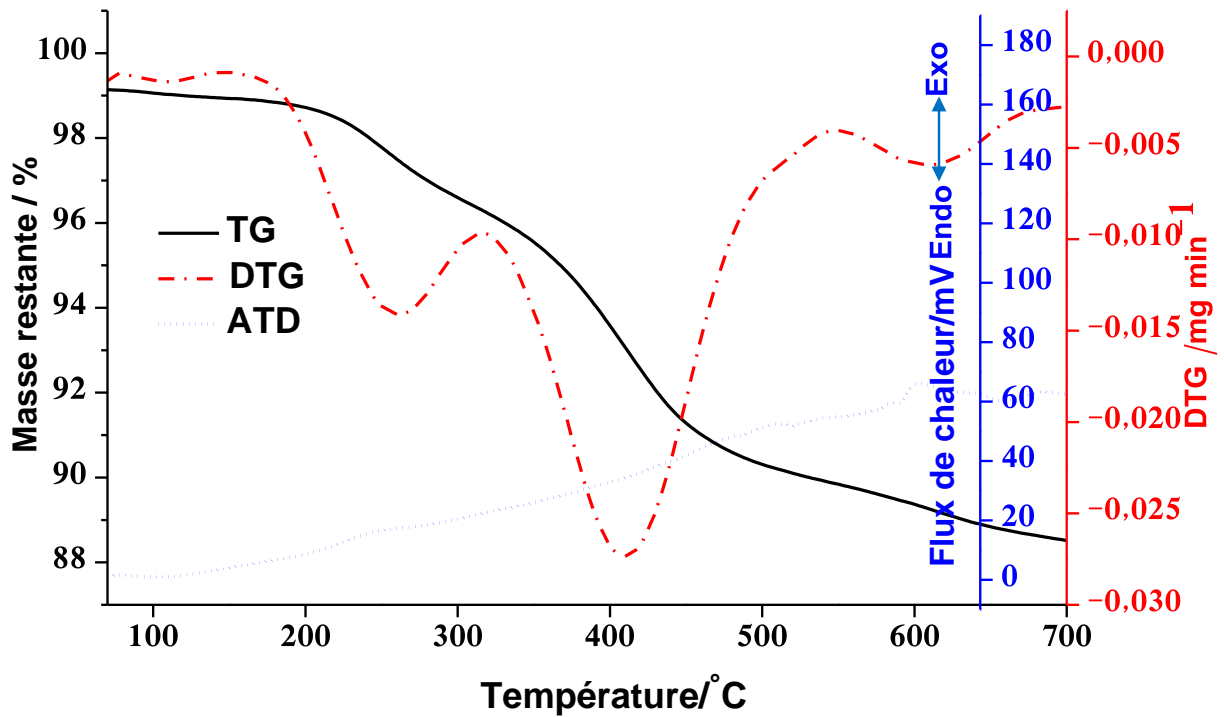


Figure III.6 : Les courbes TG, DTG et ATD de (DHDA-MMT) organomontmorillonite.

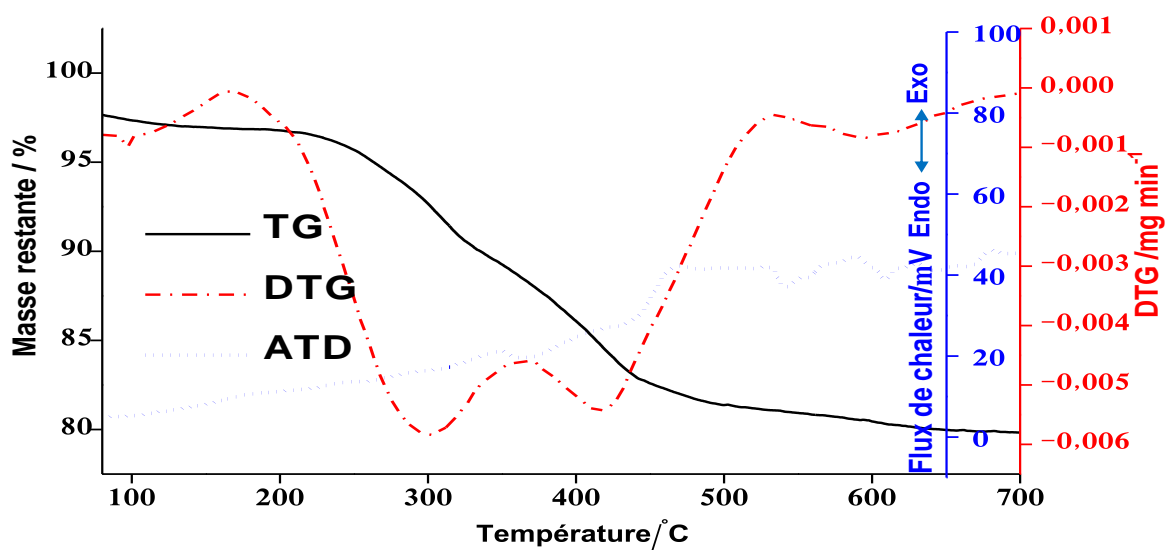


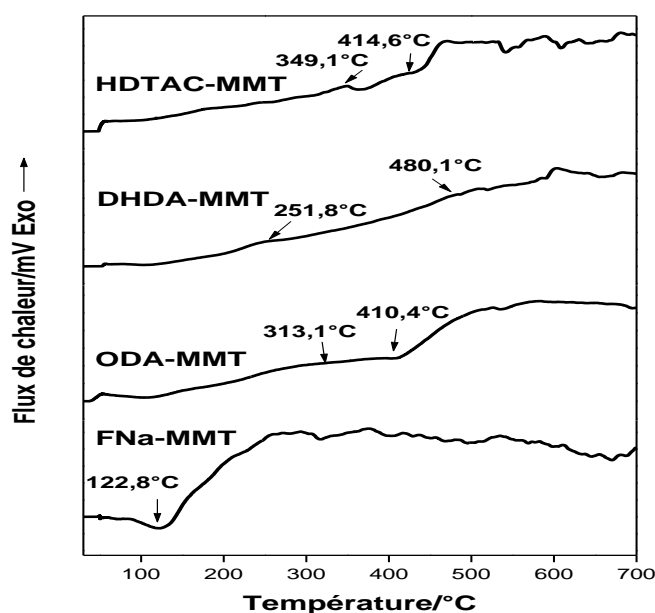
Figure III.7 : Les courbes TG, DTG et ATD de (HDTACl-MMT) organomontmorillonite.

### III.1.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes des analyses thermique différentielle (ATD) de FNa-MMT (figure III.4) et les organo-montmorillonites (ODA-MMT figure III.5, DHDA-MMT figure III.6 et HDTACI-MMT figure III.7) ont été représentées. Un changement endothermique significatif a été observé à 122,8 °C correspond à l'évaporation de l'eau libre (c'est-à-dire, l'eau adsorbée sur la surface de l'argile) et l'eau résidant à l'intérieur de l'espace interfoliaire qui forme des sphères hydratés autour des cations échangeables. Une réaction exothermique a été détectée à près de 313,1 °C pour ODA-MMT, 251,8 °C pour DHDA-MMT et 349,1 °C pour HDTACI-MMT.

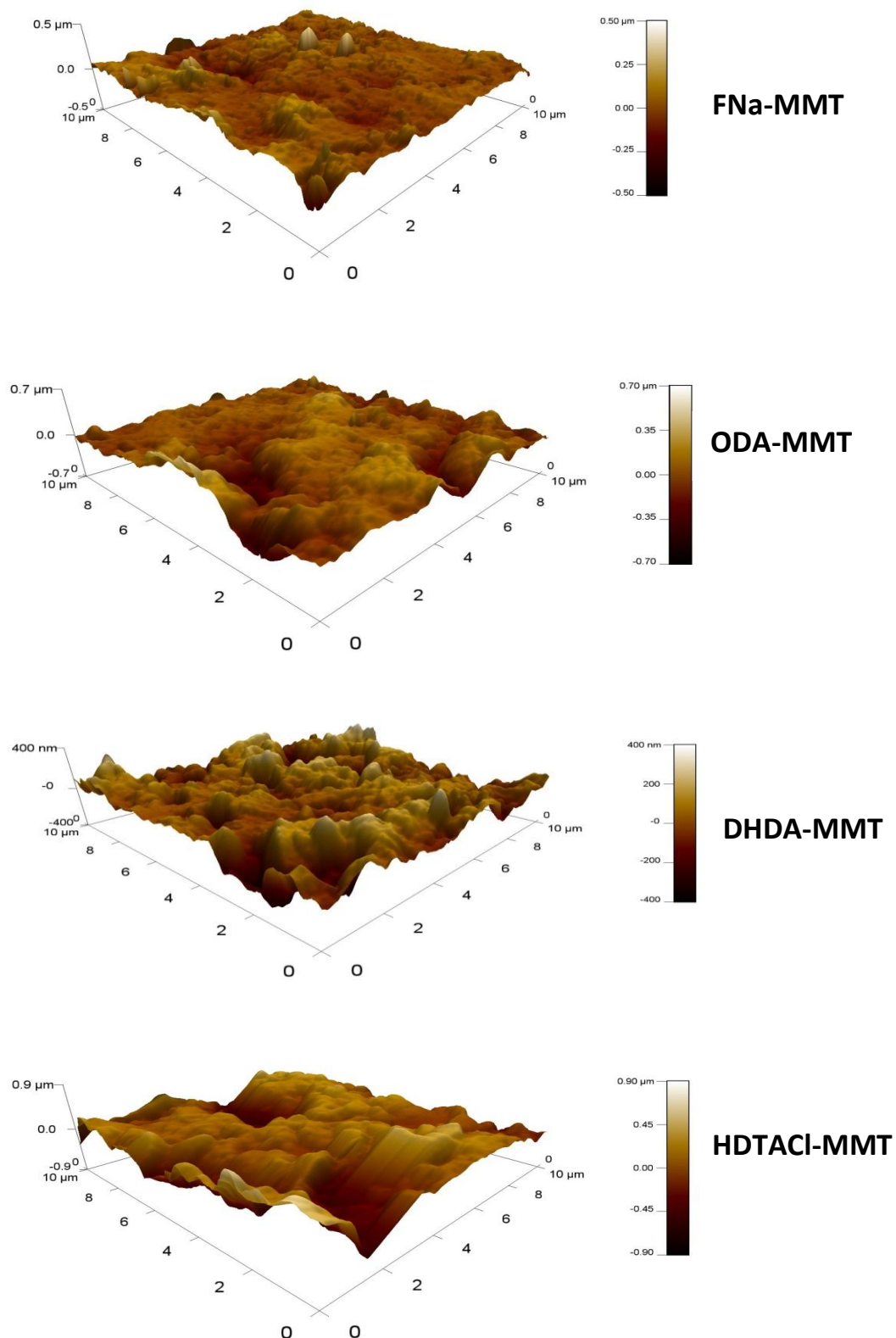
Ce changement est dû aux décompositions et à l'oxydation successive des surfactants libres et de ceux adsorbés sur la surface externe de la montmorillonite.

Un autre changement a été constaté à une température proche de 410,4 °C pour ODA-MMT, 480,1°C pour DHDA-MMT et 414,6 °C pour HDTACI-MMT est dû à la décomposition successive des cations alkylammonium (surfactant) adsorbés et intercalés associés à la vitesse maximale de destruction thermo-oxydative des divers composés organiques et la déposition de différents produits de condensation formés par des séries des réactions de complexations [22]. Toutes les courbes ATD sont regroupées dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** Les courbes ATD de la montmorillonite fractionnée et intercalée avec divers alkylammoniums.

## III.1.4. Résultats d'AFM



**Figure III.9:** Les images 3D AFM de la montmorillonite fractionnée et modifiée avec divers alkylammoniums.

La figure III.9 montre les images 3D AFM ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) des pastilles minces de la montmorillonite (FNa-MMT, ODA-MMT, DHDA-MMT et HDTACI-MMT). La rugosité moyenne de surface (RMS) mesurée de FNa-MMT ( $<2\ \mu\text{m}$ ) est de 52,7 nm, il s'agit d'un échantillon le plus lisse.

Après la réaction avec les surfactants, les valeurs de RMS pour les organo-montmorillonites sont augmentées à 101,6 nm, 108,1 nm et 204,1 nm pour ODA-MMT, HDTACI-MMT et DHDA-MMT respectivement.

La protubérance de surface est plus prononcée pour l'organomontmorillonite que la FNa-MMT. Cette modification de surface peut être interprétée par l'état hydrophobe de l'organo-montmorillonite, ce qui conduit à une structure dure et rigide.

### III.1.5. Conclusion

Trois sels d'alkyl amines (ammoniums) ont été réagis avec de la montmorillonite.

Les résultats de DRX ont montré que: la montmorillonite de Maghnia révèle un espace interfolier le plus élevé et a été utilisé pour notre étude.

La montmorillonite fractionnée a été intercalée avec les surfactants cités précédemment par échange cationique indique une augmentation de la distance interfolier (résultat confirmé par les diffractogrammes des rayons X (DRX)).

Il a été observé que la montmorillonite modifiée par l'alkyl ammonium quaternaire (HDTACI-MMT) révèle la plus grande distance interfolier que celle modifiée par l'alkyl ammonium primaire (ODA-MMT) et l'alkyl ammonium tertiaire (DHDA-MMT) respectivement.

Les études thermogravimétriques (TG) ont montré une meilleure stabilité thermique de (HDTACI-MMT) que (ODA-MMT) et (DHDA-MMT).

La surface de l'argile après la modification est plus protubérante ayant une plus grande valeur de RMS, confirmée par AFM. Cette modification de surface peut être interprétée par l'état hydrophobe des organoargiles, ce qui conduit à une structure dure et rigide.

Les résultats précédents accentuent l'importance de l'alkyl ammonium dans le processus de modification de la montmorillonite naturelle et ont des implications importantes pour toute tentative d'incorporation des particules d'organomontmorillonite dans la préparation de nanocomposites polymères.

## III.2. Résultats de caractérisation des nanocomposites élaborés

### III.2.1. Résultats de caractérisation des nanocomposites: poly méthyle méthacrylate /organomontmorillonite (PMMA/ODA-MMT)

#### III.2.1.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX)

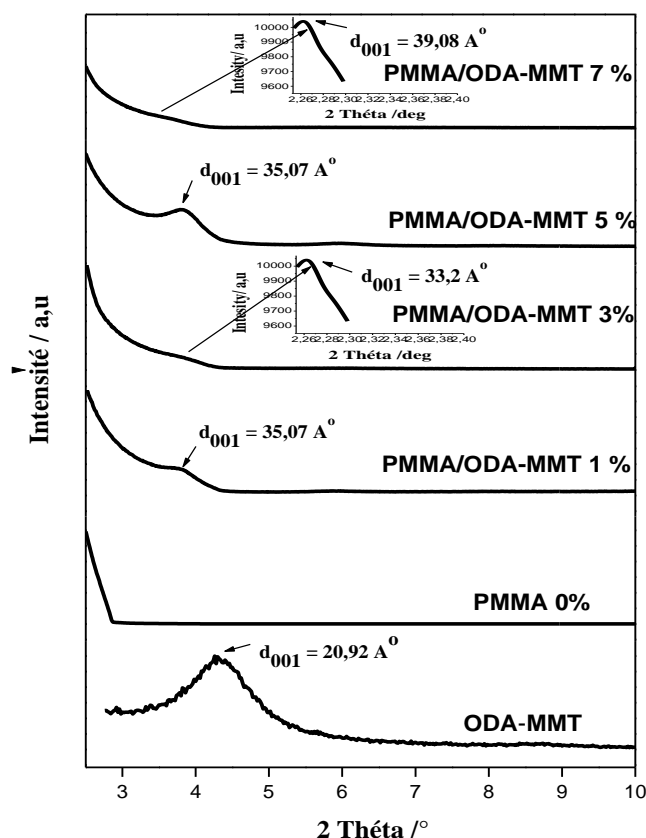
La structure du polymère /organoargile (PMMA / ODA-MMT) a été traditionnellement élucidé en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). En raison de la disposition périodique des feuillets de l'argile à la fois dans l'état brute et intercalée, et la présence des espèces à un nombre élevé dans les feuillets, le choix de la diffraction des rayons X pour déterminer l'espace interfoliare est évident. Cependant, en l'absence de registre (absence du pic à basse 2 $\theta$ ), comme dans les nanocomposites exfoliés ou délamérés, ainsi que dans un nanocomposite désordonné, la DRX ne fournit pas d'informations précises sur la structure du nanocomposite [23, 24].

La structure des nanocomposites PMMA/ODA-MMT avec différentes pourcentage ODA-MMT est montrée par les diagrammes DRX dans la figure III.10.

Comme le montre la figure III.2, l'espace basal  $d_{001}$  a été augmenté de 15,24 Å (FNa-MMT) à 20,92 Å (ODA-MMT) (OMMT) lorsque le MMT est intercalée, indiquant l'insertion d'une quantité considérée d'octadécylammonium (ODA) à l'intérieur de l'espace interfolier.

Sur la base de la disparition ou de la diminution de l'intensité des pics DRX, les auteurs concluent que l'argile est partiellement ou complètement exfoliée [23, 24].

La figure III.10 illustre les diagrammes DRX des nanocomposites PMMA / ODA-MMT avec différents teneurs massique en ODA-MMT (0, 1, 3, 5 et 7%).



**Figure III.10:** Diffractogrammes DRX d'organoargile (ODA-MMT) et les nanocomposites: PMMA 0%, PMMA/ODA-MMT1%, PMMA/ODA-MMT3%, PMMA/ODA-MMT5% et PMMA/ODA-MMT7%.

PMMA0% est un polymère amorphe où aucun pic n'est apparu. PMMA/ ODA-MMT 1% montre un petit pic à  $2\theta = 2.46^\circ$  correspondant à  $d_{001} = 35.07 \text{ \AA}$ .

Une augmentation considérable de  $d_{001}$  ( $20,92 \text{ \AA}$  à  $35,07 \text{ \AA}$ ) peut être justifiée par une quantité importante de MMA a été intercalée et polymérisée dans l'espace interfolier de l'organoargile. En raison de la faible quantité d'ODA-MMT, la petite taille de ce pic suggère une coexistence de structures délaminées et intercalées. Cependant, lorsque la quantité d'ODA-MMT est augmentée à 5%, la hauteur du pic est augmentée.

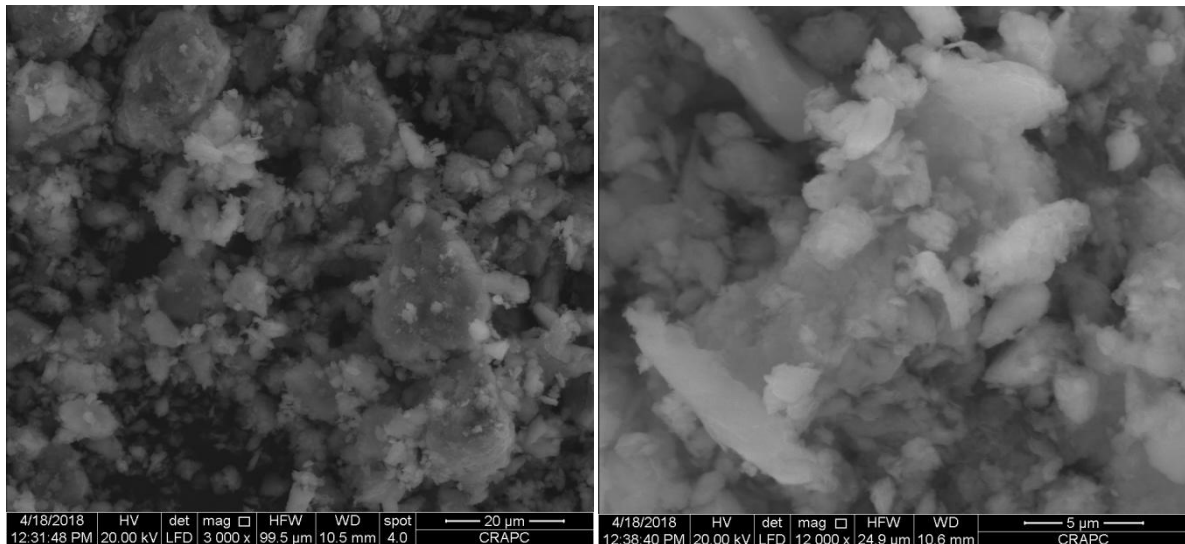
PMMA/ ODA-MMT 3 et 7% montrent respectivement des petits pics à  $2\theta = 2.35^\circ$  et  $2.27^\circ$  correspondant à  $d_{001} = 33.2 \text{ \AA}$  et  $39,08 \text{ \AA}$ .

La diminution de l'intensité et l'élargissement de ces pics peuvent dépendre de deux facteurs, l'un est le désordre généré par l'empilement des feuillets de silicates tout en maintenant une distance périodique (structure délaminée), et l'autre est dû à l'exfoliation partielle des feuillets

de silicates. Alors la caractérisation par DRX nous montre une coexistence d'une structure intercalée (confirmé) et exfoliée (ou délaminée) (en attendant les résultats obtenues avec le microscope électronique à balayage MEB (voir ci-dessous).

### III.2.1.2. Résultats de Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des nanocomposites de PMMA préparés contenant la montmorillonite hydrophobe (organoargile ODA-MMT) avec différents teneurs massique 1, 3, 5 et 7% ont été montrées respectivement sur les figures III.11-15, confirment la structure nanométrique (nanostructure) des composites de PMMA/ODA-MMT en comparaison avec celle de l'argile avant la comptabilisation avec le polymère PMMA (figure III.11) qui montre une structure micrométrique (microstructure) ou les particules sont agglomérées. Par souci de clarté, chaque photographie est représentée en deux grossissements. L'organoargile (ODA-MMT) est complètement dispersé dans la matrice poly méthyle méthacrylate PMMA et clairement visible dans les images MEB. Donc la caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre qu'aucune microstructure des PMMA/ODA-MMT n'a été formée (absence des polymères conventionnels ou microcomposites). La structure intercalée dans le nanocomposite PMMA/ODA-MMT est bien claire à un teneur massique de 5% en ODA-MMT et même dans son spectre DRX le pic  $d_{001}$  est le plus intense que les autres teneurs.



**Figure III.11 :** Image MEB de la montmorillonite avant la compatibilisation avec le polymère PMMA.

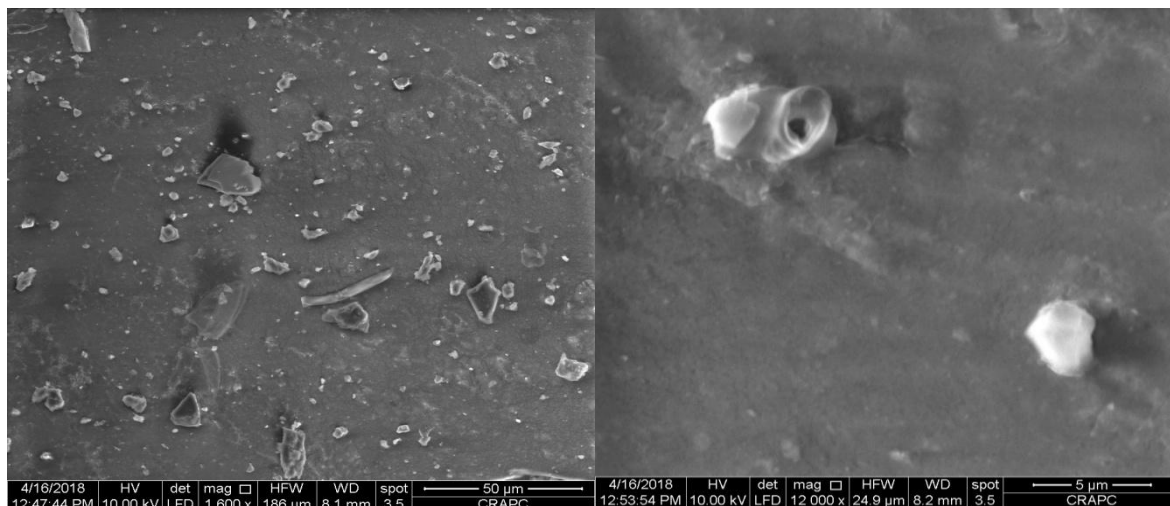


Figure III.12 : Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 1%.

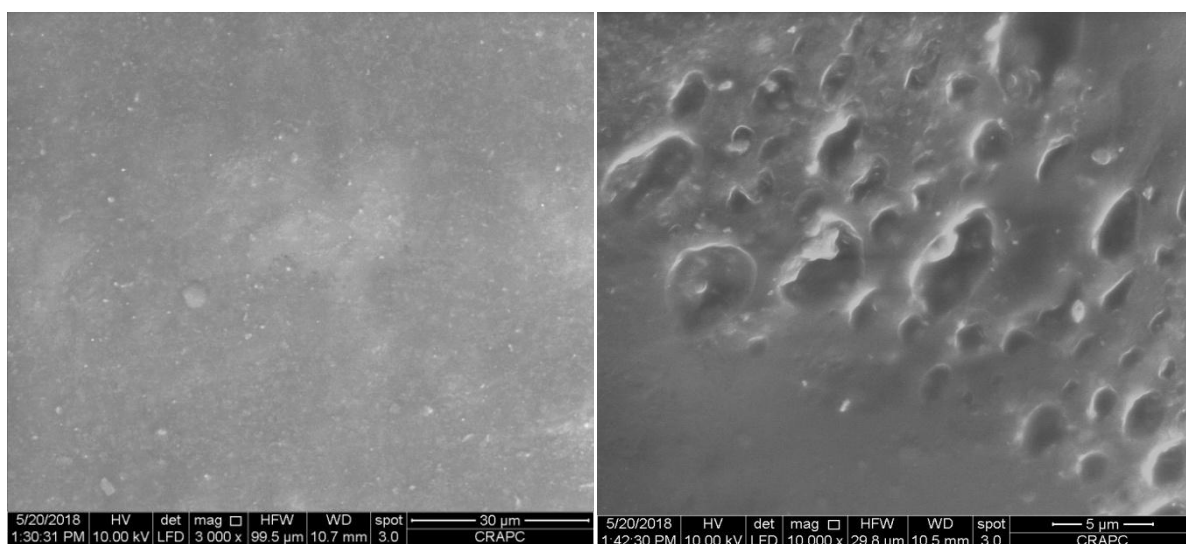


Figure III.13 : Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 3%.

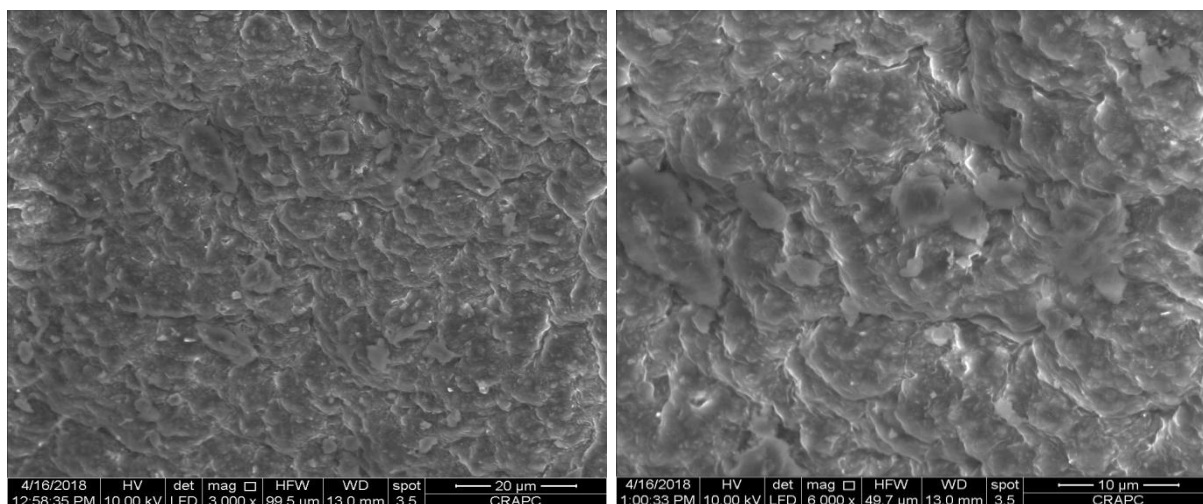
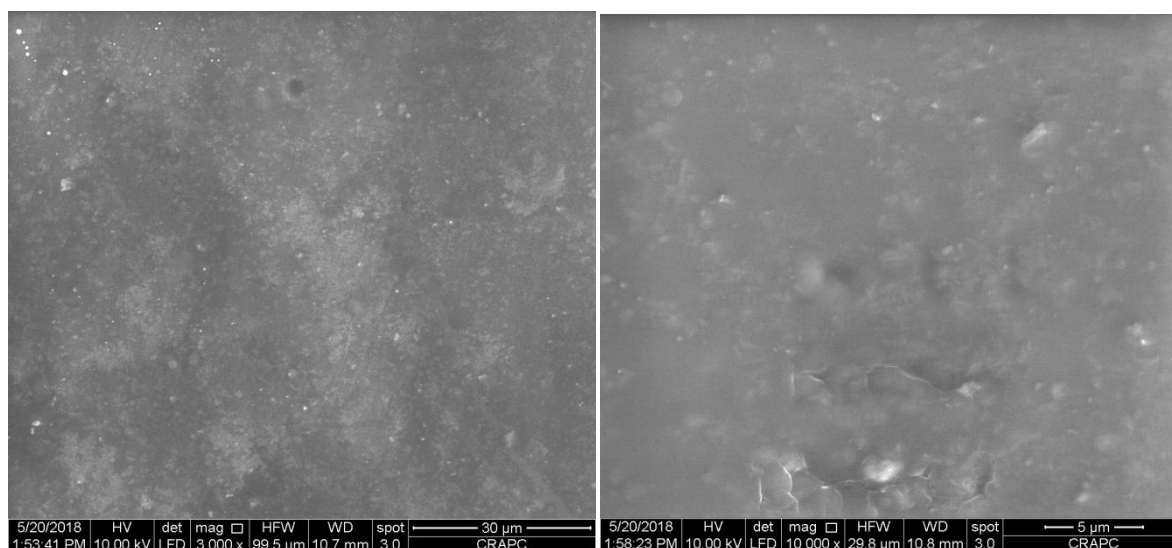


Figure III.14 : Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 5%.



**Figure III.15 :** Image MEB de nanocomposite P(MMA)/ODA-MMT 7%.

Alexandros et al [25] ont caractérisé les nanocomposites PMMA/organomontmorillonite par microscope électronique à balayage et trouvé que l'argile est bien dispersé dans la matrice PMMA, ainsi ils ont noté qu'il ya coexistence d'une structure exfoliée et intercalée.

### III.2.1.3. Résultats d'Analyse thermique

#### III.2.1.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG)

La stabilité thermique des nanocomposites PMMA/ ODA-MMT a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les résultats d'ATG montrent clairement l'amélioration de la stabilité thermique du PMMA lors de l'addition de l'organoargile (ODA-MMT). Tous les analyses ATG sont effectuées sous atmosphère d'azote.

La figure III.16 représente les courbes ATG et DTG de poly méthyle méthacrylate PMMA pur avant l'ajout d'organoargile. La dégradation thermique du PMMA peut se décomposer en trois étapes suivant la température : (1) coupure au niveau des liaisons faibles (obtenues lors de la polymérisation radicalaire lors d'une réaction de terminaison chaîne-chaîne) à  $T < 200$  °C (dans notre polymère n'est pas observé), (2) dégradation des liaisons vinyloxy situées en queue de chaîne entre 200 et 300 °C (dans notre polymère situé à 237 °C) et (3) enfin coupure aléatoire en milieu de chaîne de 300 à 400 °C (dans notre polymère situé à 360 °C) [26]. Les courbes ATG pour le PMMA pur (0% ODA-MMT) et les nanocomposites PMMA/ODA-MMT avec différentes teneurs en ODA-MMT sont montrées sur la figure III.17.

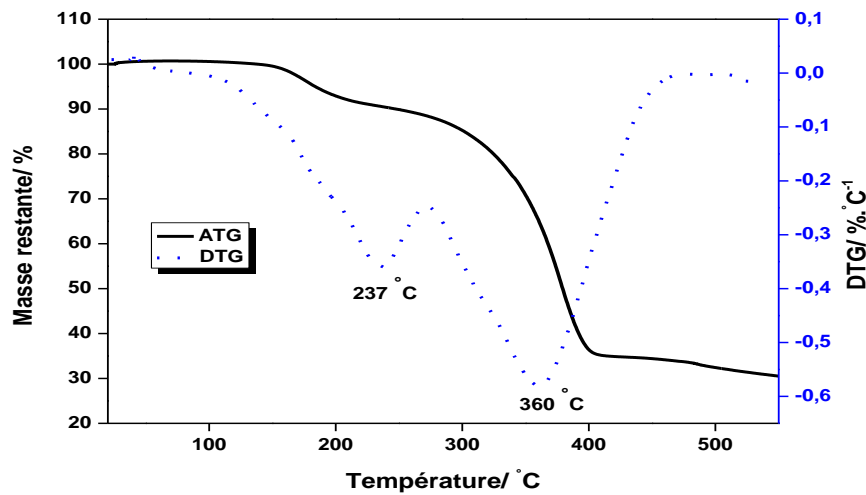


Figure III.16 : Courbes ATG et DTG du polymère PMMA pur.

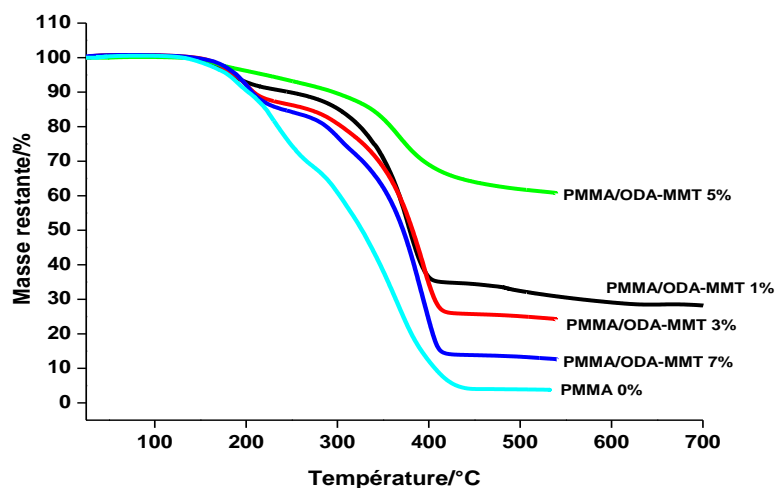


Figure III.17 : Thermogrammes ATG qui représente des pertes de masse des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.

Le tableau III.1 résume la température à laquelle se produit une dégradation de 10% ( $T_{0.1}$ ), 50% ( $T_{0.5}$ ) en poids et la température au taux de dégradation maximal ( $T_{max}$ ) pour le polymère PMMA pur et nanocomposite PMMA / ODA-MMT à un teneur en organoargile de 1, 3 et 7%.

La température de début de décomposition, mesurée en  $T_{0.1}$ , pour le nanocomposite contenant 1% en poids d'ODA-MMT est supérieure de 46 °C par rapport au polymère PMMA pur (figure III.18.a). Ce comportement thermique est lentement maintenu tout au long

de la décomposition organique du polymère (l'amélioration de la température de dégradation est augmentée légèrement avec l'augmentation de la température), comme le montre l'amélioration comparable à  $T_{0.5}$ , la température à laquelle se produit une dégradation de 50 %, d'où la température mesurée pour le nanocomposite est supérieure de 54 °C par rapport au polymère PMMA pur (figure III.18.b).

D'autre part, La température de début de décomposition, mesurée en  $T_{0.1}$ , pour le nanocomposite contenant 3% en poids d'ODA-MMT est supérieure de 10 °C par rapport au polymère PMMA pur (figure III.19.a). Ce comportement thermique est largement maintenu tout au long de la décomposition organique du polymère (l'amélioration de la température de dégradation est augmentée fortement avec l'augmentation de la température), comme le montre l'amélioration comparable à  $T_{0.5}$ , la température à laquelle se produit une dégradation de 50 %, d'où la température mesurée pour le nanocomposite est supérieure de 57 °C par rapport à le polymère PMMA pur (figure III.19.b). L'amélioration du comportement thermique des nanocomposites ; polymère–argile par rapport aux polymères bruts s'explique d'une part, par la formation de charbon (à partir de l'argile) qui agit comme barrière entre le transport de masse et comme isolant entre le polymère et la zone superficielle où la décomposition du polymère a lieu et d'autre part, par la restriction de la décomposition thermique des portions de polymères localisées dans les galeries de l'argile.

Les différents auteurs constatent une amélioration de la tenue en température du matériau, quel que soit le mode de synthèse et l'agent de couplage employé. Ainsi la température à laquelle le composite perd 10 % de sa masse de départ augmente de 15 °C à plus de 50 °C selon la teneur massique d'argile incorporée. La température à 50 % de perte de masse augmente également de 20 à 50 °C, dans notre étude elle est de 57 °C. Cette augmentation pourrait être simplement due à la stabilité thermique des argiles sur la gamme de température où le PMMA se dégrade, entre 200 °C et 600 °C, (voir la figure III.20). La plupart des auteurs justifient l'augmentation de la stabilité thermique du nanocomposite par l'effet barrière de l'argile. L'oxygène et la chaleur diffusant plus lentement, la dégradation est retardée [26].

Xu et al. [27] avancent une autre explication : la réactivité des métaux présents au sein de l'argile avec les composés radicalaires obtenus lors de la dégradation conduirait à la formation de complexes plus stables thermiquement qui ralentiraient la dégradation finale.

Blumstein [28] a montré que dans le nanocomposite à base de poly (méthyle méthacrylate) (PMMA)/argile, le PMMA s'intercale dans l'espace interfolier de MMT qui est résistant à la dégradation thermique dans la condition qui, autrement, dégrade complètement le PMMA

pur. Ici, cette amélioration de stabilité thermique du nanocomposite de PMMA est attribuée au mouvement thermique restreint du PMMA dans la galerie de l'argile (c'est-à-dire la propriété de barrière améliorée).

L'augmentation de la teneur en ODA à 7% dans le polymère conduit à une diminution de la stabilité thermique de nanocomposite PMMA/ODA-MMT ; ou les valeurs de  $\Delta T_{0,1}$  et  $\Delta T_{0,5}$  sont réduits respectivement à 6 et 46 °C .

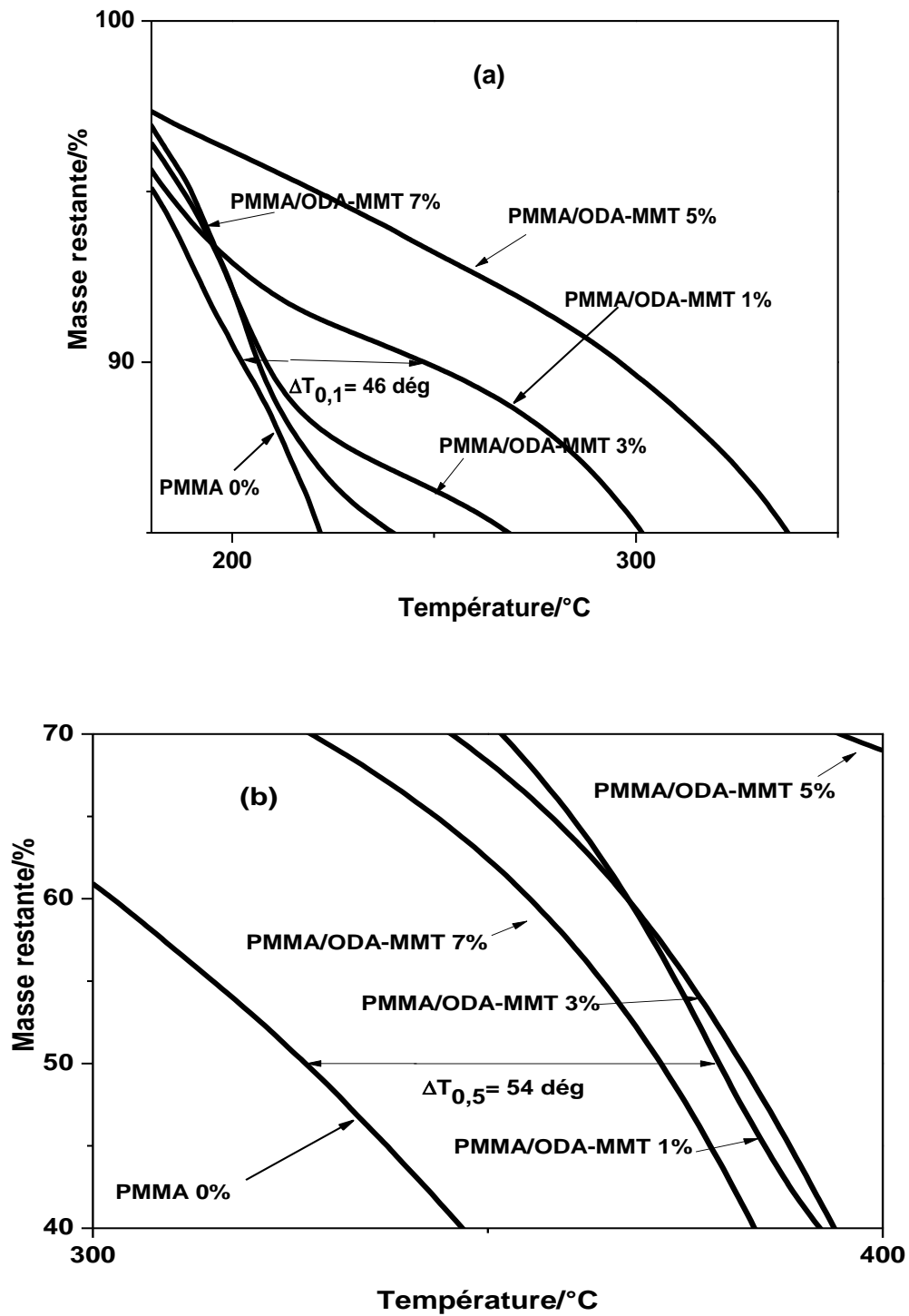
**Tableau III.1** : Résultats ATG des nanocomposites PMMA pur et PMMA / ODA-MMT contenant 1, 3 et 7 % en poids d'ODA-MMT.

Matériau	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	M (%)
PMMA pur	200	325	393	0
Nanocomposite PMMA/ODA-MMT 1%	246	379	410	28
Nanocomposite PMMA/ODA-MMT 3%	210	382	422	25.5
Nanocomposite PMMA/ODA-MMT 7%	206	371	405	14

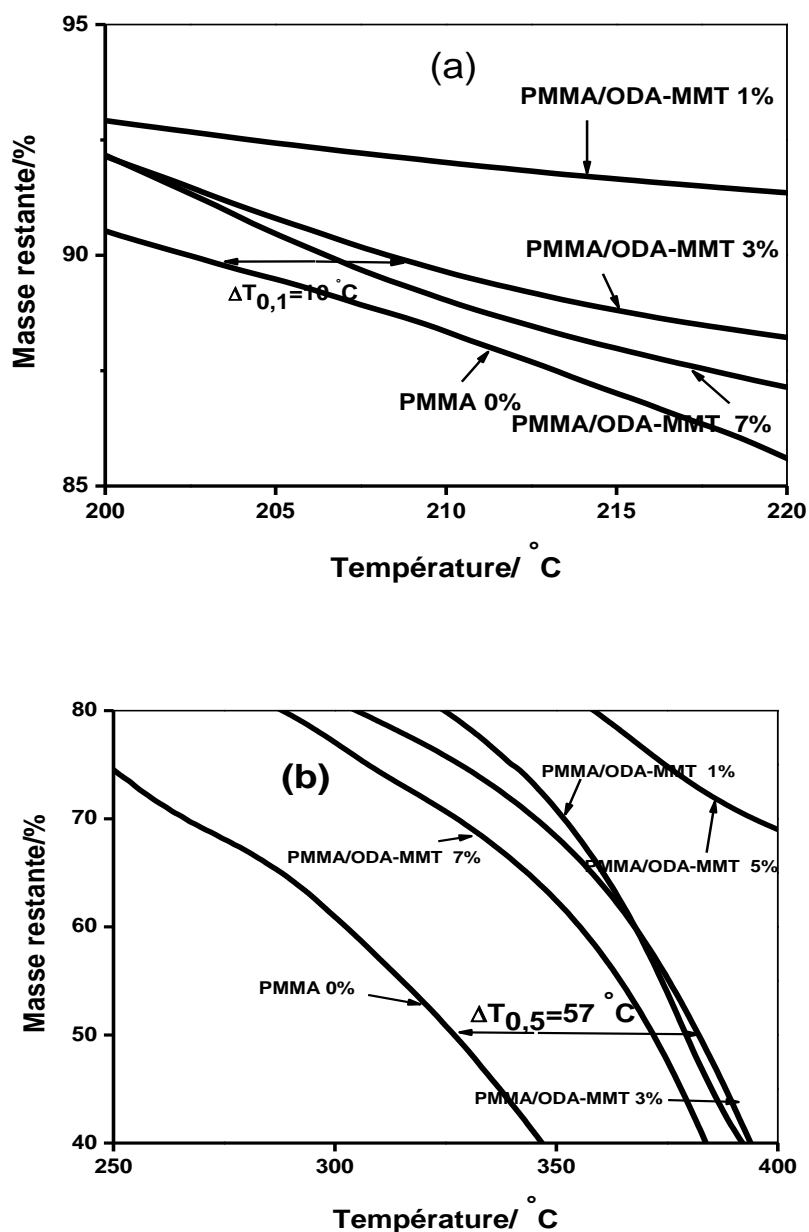
**$T_{0,1}$  et  $T_{0,5}$** : sont respectivement la température de perte de masse de 10 et 50%.

**$T_{max}$**  : La température correspondante à la perte de masses maximal pour les nanocomposites.

**M** : La masse des résiduels non volatile (MMT) mesurées à haute température.



**Figure III.18 :** Thermogrammes ATG nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT sous l'échelle : T; 180-350 °C, masse restante ; 85-100% (a), et l'échelle : T; 300-400 °C, masse restante ; 40-70% (b).

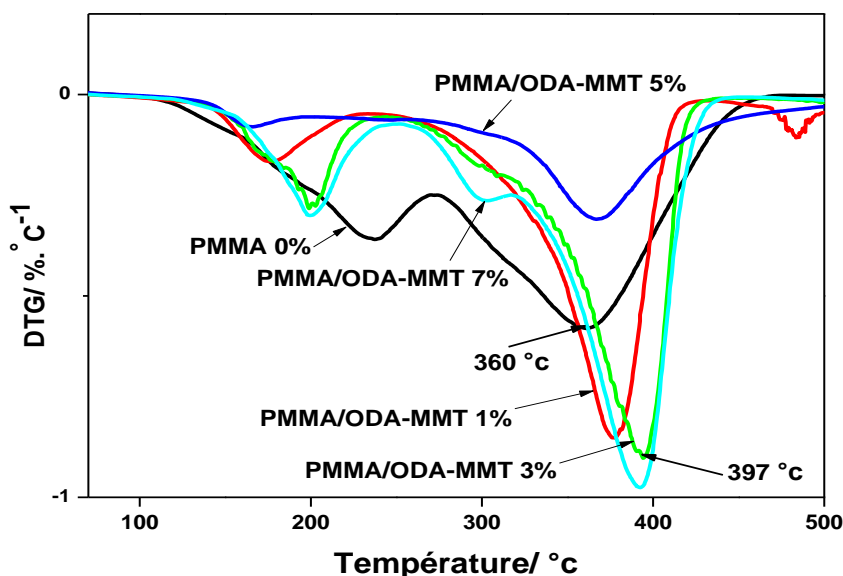


**Figure III.19:** Thermogrammes ATG nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT sous l'échelle : T; 200-220 °C, masse restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 250-400 °C, masse restante ; 40-80% (b).

La figure III.20 représentant la dérivée (DTG) des courbes ATG atteste que le nanocomposite PMMA/OMMT avec 3% en poids donne la plus grande amélioration de la stabilité thermique. Lerari et al. [29] ont étudié la stabilité thermique des nanocomposites de PMMA avec 3% en poids d'organomontmorillonite. Les résultats ont montré que l'organoargile peut stabiliser la

dégradation thermique de la matrice de PMMA [29]. Ces résultats sont similaires à ceux décrit par Meneghetti et Qutubuddin pour le PMMA avec 10% en poids d'organomontmorillonite [30]. Sahoo et Samal ont étudié la dégradation thermique du PMMA avec différentes quantités variant de 2,5 à 15% en poids de montmorillonite naturelle [31]. À 10% de dégradation,  $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ , alors que à 50% de dégradation,  $\Delta T=57^{\circ}\text{C}$ .

Donc la variation de température est plus grande au milieu de dégradation et non pas au début de dégradation.



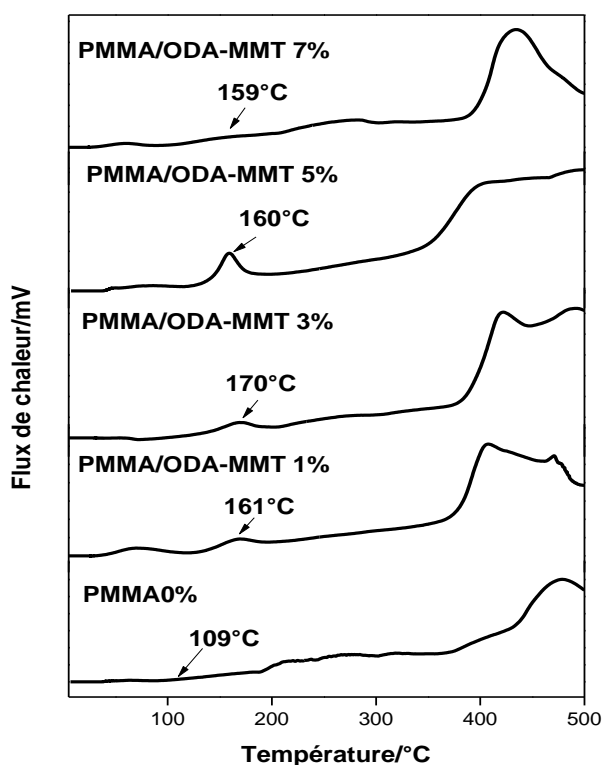
**Figure III.20:** Les courbes DTG des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.

### III.2.1.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes ATD du polymère PMMA pur et les nanocomposites PMMA/ODA-MMT avec différentes teneurs massiques en ODA-MMT (1, 3, 5 et 7 %) ont été représentées dans la figure III.21. La transition vitreuse et l'enthalpie de la relaxation sont deux majeures transitions dans les polymères amorphes. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est définie comme la température à laquelle les matériaux vitreux sont ramollis dans un état coriace ou caoutchouteux en acquérant un mouvement moléculaire à partir de l'énergie thermique ou de la plastification.

Les résultats de l'ATD montrent que la présence de l'organo-argile (ODA-MMT) augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite PMMA/ ODA-MMT. Les résultats obtenus confirment que la présence d'ODA-MMT dans le nanocomposite restreint le mouvement des chaînes segmentaires de polymère [32]. En outre, le chargement ODA-MMT peut être considéré comme une phase minérale, et par conséquent l'état caoutchouteux du matériau diminue.

On constate que la température de transition vitreuse  $T_g$  passe de  $109^\circ\text{C}$  (PMMA pur) à  $161^\circ\text{C}$  pour une teneur en ODA-MMT dans le polymère de 1% et atteint  $170^\circ\text{C}$  en présence de 3 % d'organoargile. Cependant, une augmentation supplémentaire de la teneur en organoargile peut entraîner à une diminution de la température de transition vitreuse par rapport à la teneur optimale, mais toujours supérieur à celle du polymère pur, cette diminution peut être attribuée à l'agglomération des chaînes de polymère car il y aura une faible interaction physique entre les chaînes de polymère et l'organoargile [33].



**Figure III.21:** Les courbes ATD des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.

### III.2.1.4. Résultats d'IRTF

La figure III.22 montre les spectres IRTF de PMMA pur et les nanocomposites PMMA/ODA-MMT avec différentes teneurs massique en organoargile.

Pour le polymère pur, ses principaux pics caractéristiques sont : une bande vers  $1732\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de fonction d'ester (acrylate de carboxyl), deux bandes vers  $2997$  et  $2952\text{ cm}^{-1}$  sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation de groupement  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ . Un pic faible vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation de groupement C-O d'ester (acrylate de carboxyl).

Pour les nanocomposites PMMA/ODA-MMT, nous avons constaté l'apparition des pics liés à l'organosilicate (ODA-MMT). Ces pics sont mieux remarquables avec l'augmentation des teneurs en organosilicate comme ;  $3619\text{ cm}^{-1}$  (O-H d'argile), la bande large vers  $1040\text{ cm}^{-1}$  (dû à la vibration d'élongation du groupement Si-O-Si du Silicate).

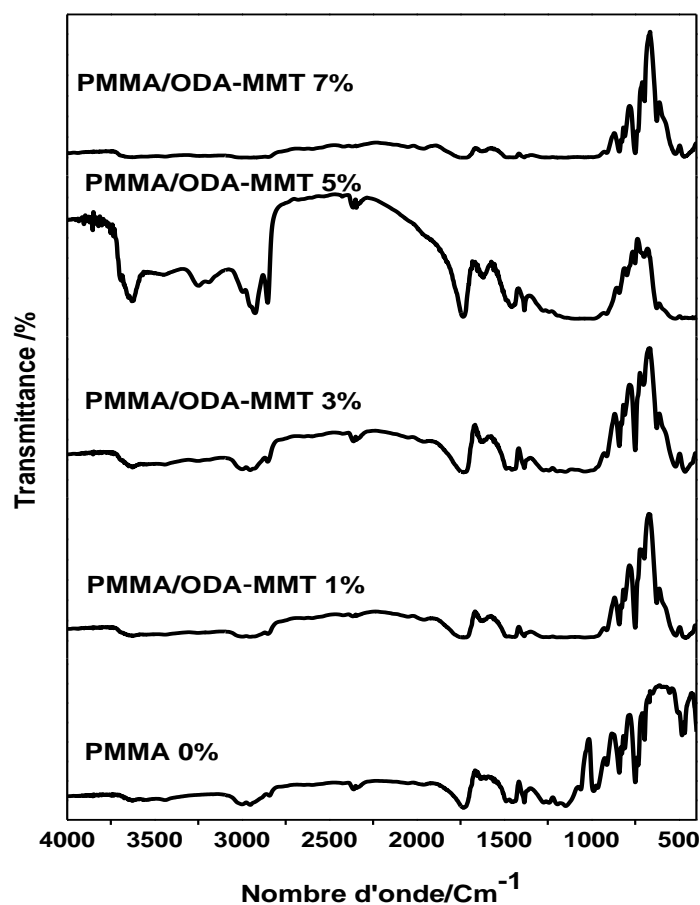


Figure III.22 : Spectres IRTF des nanocomposites PMMA 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.

### III.2.2. Caractérisation des nanocomposites élaborés par copolymérisation du méthyle méthacrylate et styrène/organoargile : P (MMA/St)/ODA-MMT

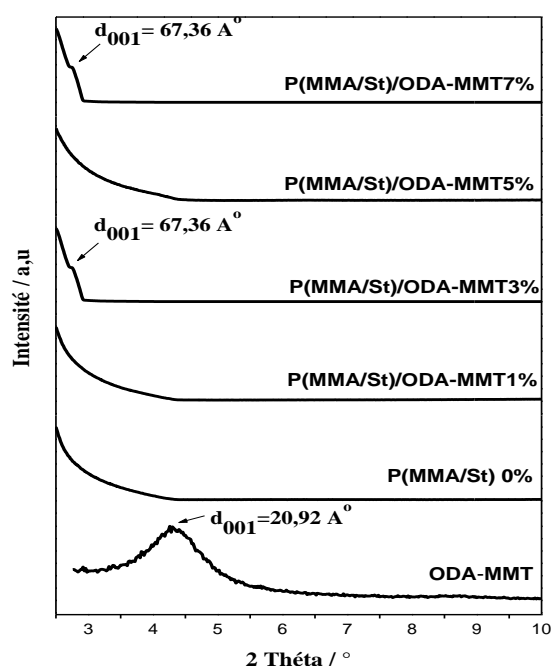
#### III.2.2.1. Résultats de Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX)

La structure des nanocomposites P (MMA/St)/OMMT avec différentes pourcentages OMMT est élucidée par les diagrammes DRX dans la figure III.23.

Cette figure représente les spectres DRX des nanocomposites P (MMA/St)/OMMT avec différents teneurs massique en OMMT (0, 1, 3, 5 et 7%).

P(MMA/St) 0% est un polymère amorphe où aucun pic n'est apparu. Pour les nanocomposites P(MMA/St) contenant 1% et 5% en poids d'OMMT, il n'y a pas de pic de diffraction à un faible angle suggérant qu'une structure exfoliée ou conventionnelle a été obtenue.

Cependant, nanocomposites P (MMA/St) contenant 3% et 7% en poids d'OMMT, un pic de diffraction a été observé à très basse  $2\theta$  égal ( $1,3^\circ$ ) correspond à un grand espace interfolier de  $67,36 \text{ \AA}$  suggérant l'existence d'une structure intercalée.

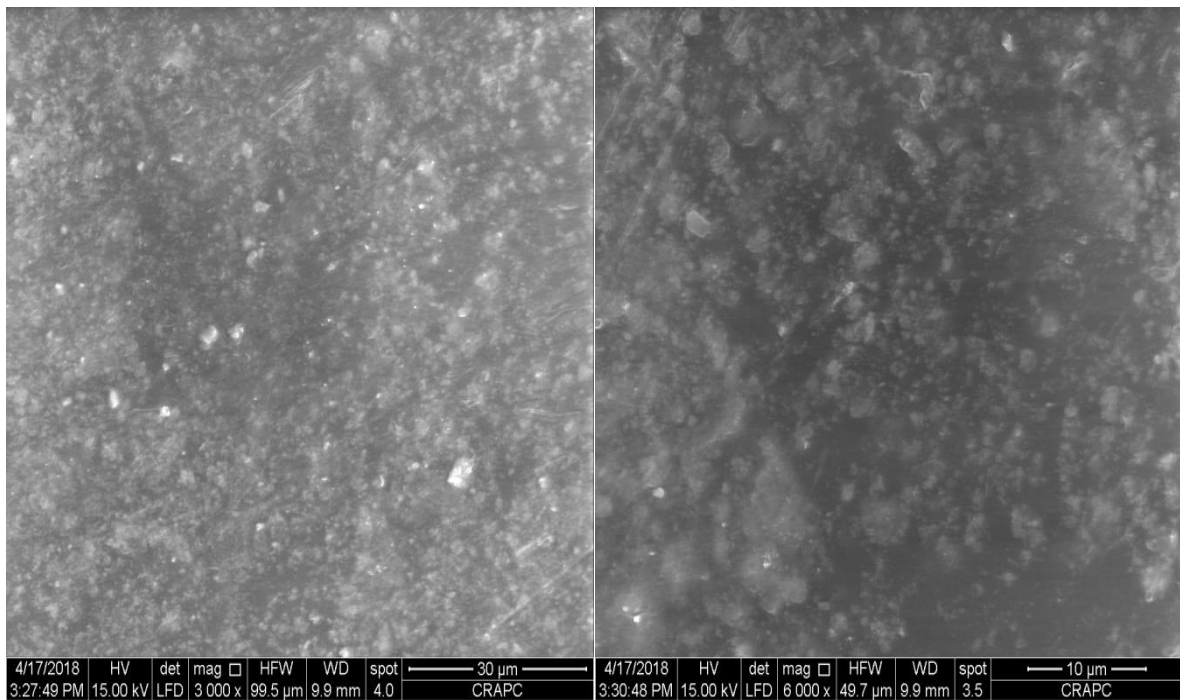


**Figure III.23 :** Les diffractogrammes d'ODA-MMT et les nanocomposites P (MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.

**III.2.2.2. Résultats de Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)**

Les images MEB des nanocomposites de P (MMA/St)/ODA-MMT préparés avec différentes teneurs massique 1, 3, 5 et 7% ont été montrées respectivement sur les figures III.24-27. Les images MEB de P (MMA/St) montrent que les particules de polymère sont sous forme sphériques et ayants une structure nanométrique (notamment la figure III.25 et 26), confirment la structure nanométrique (nanostructure) des composites de P (MMA/St)/ODA-MMT. Par souci de clarté, chaque photographie est représentée en deux grossissements.

L'organoargile (ODA-MMT) est bien dispersé dans la matrice copolymère P(MMA/St)/ODA-MMT. Donc la caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre qu'aucune microstructure des P (MMA/St)/ODA-MMT n'a été formée (absence des polymères conventionnels ou microcomposites).



**Figure III.24 :** Image MEB de nanocomposite P (MMA/St)/ODA-MMT 1%.

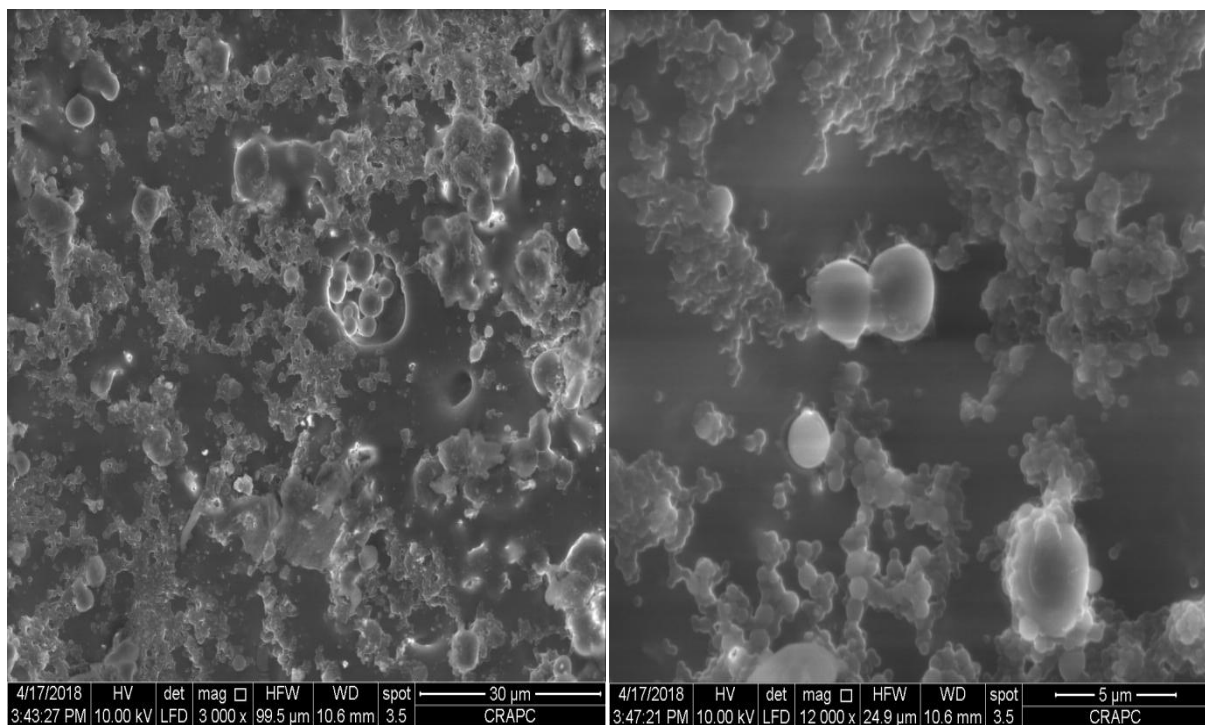


Figure III.25 : Image MEB de nanocomposite P (MMA/St)/ODA-MMT 3%.

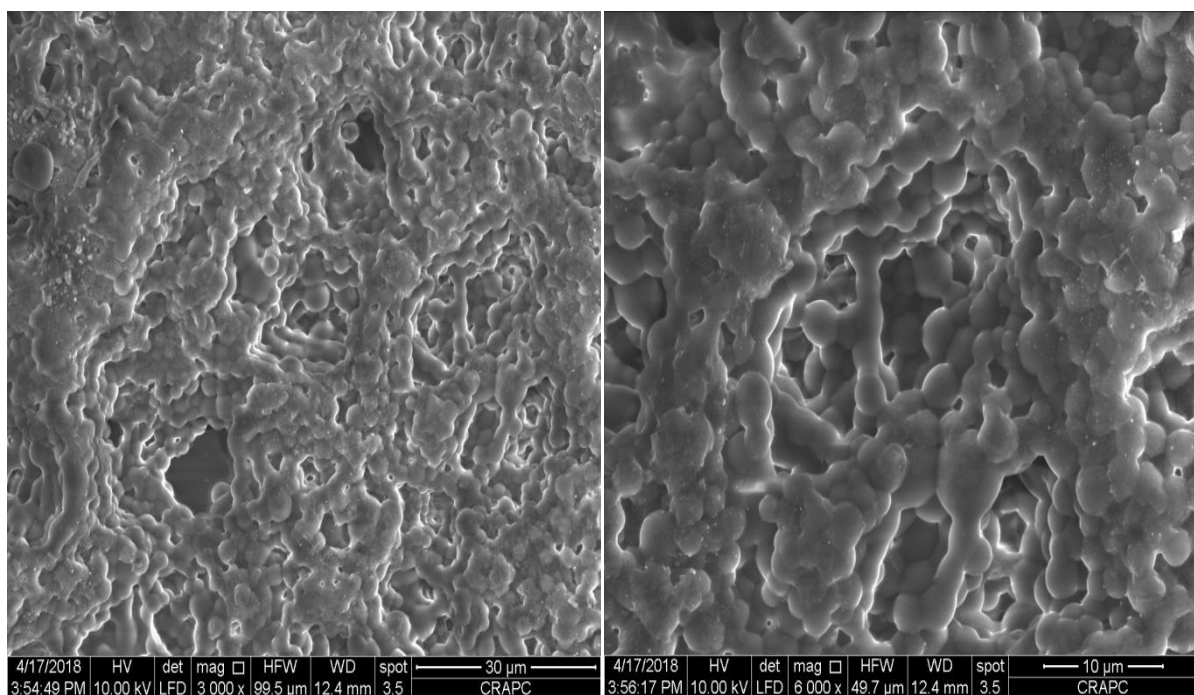
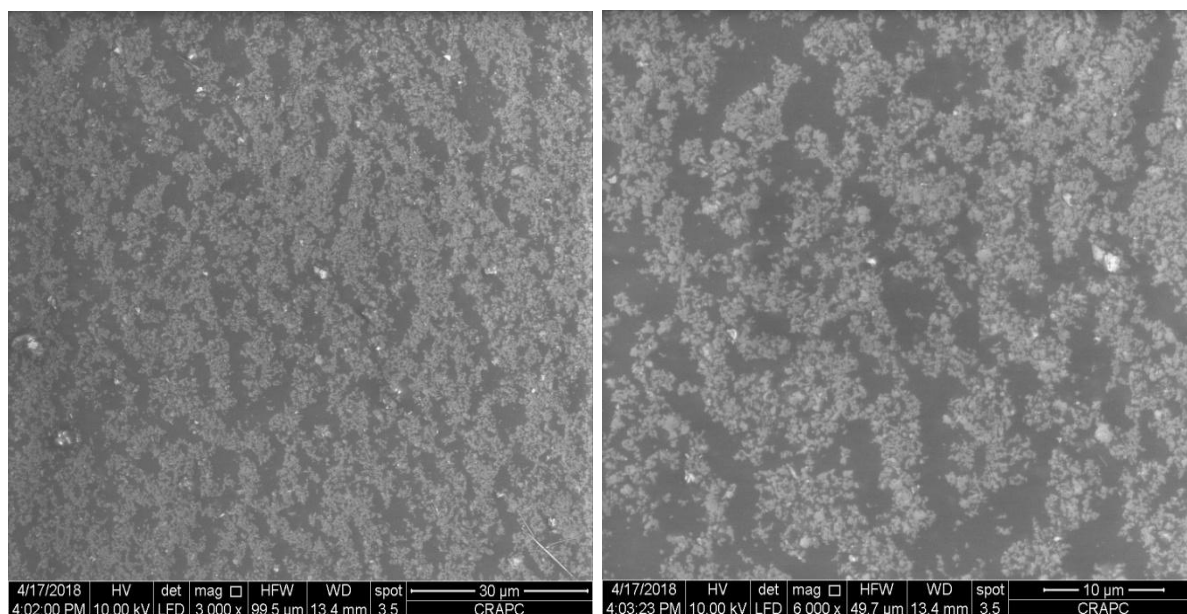


Figure III.26 : Image MEB de nanocomposite P (MMA/St)/ODA-MMT 5%.



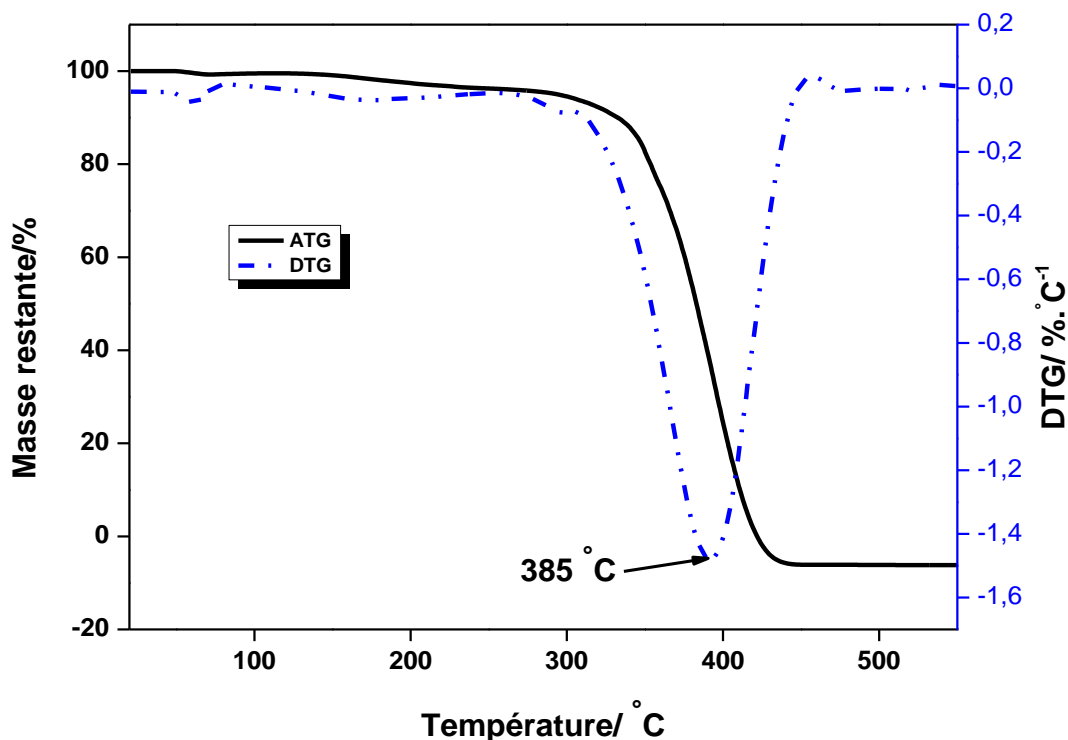
**Figure III.27** : Image MEB de nanocomposite P (MMA/St)/ODA-MMT 7%.

### III.2.2.3. Résultats d'Analyse thermique

#### III.2.2.3.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG et la forme dérivée DTG)

La figure III.28 représente la courbe ATG et sa forme dérivée DTG de copolymère méthyle méthacrylate et styrène (P (MMA/St)) pur avant l'ajout d'organoargile.

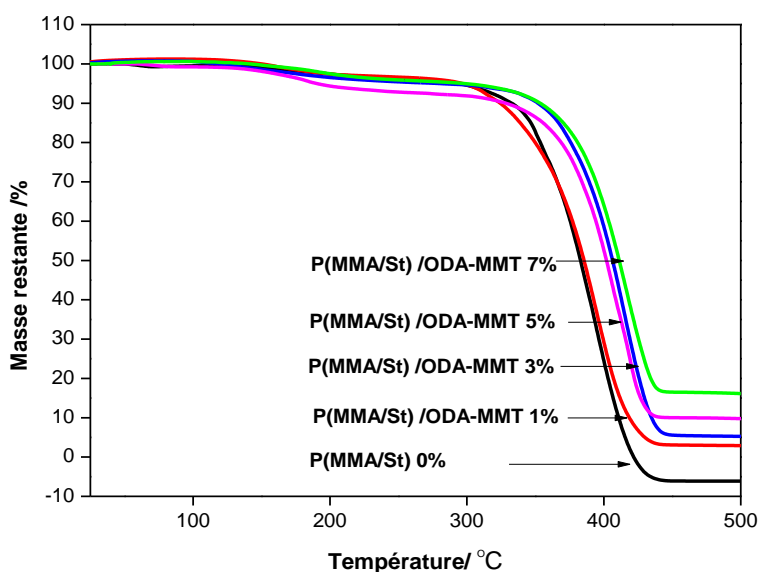
Le poly méthyle méthacrylate PMMA se décompose complètement à 360 °C (Figure III-16), pour le stabiliser thermiquement, le styrène St est co-polymérisé avec le méthyle méthacrylate MMA sachant que le polystyrène PS plus stable (se décompose à 435 °C [34] que le poly méthyle méthacrylate PMMA. Le copolymère obtenu représente une stabilité thermique meilleure que le PMMA ou sa température de décomposition est de 385 °C.



**Figure III.28 :** Courbes ATG et DTG du copolymère P (MMA/St) pur.

Les analyses ATG pour le copolymère P (MMA/St) et les nanocomposites P(MMA/St)/ODA-MMT avec différents teneurs en ODA-MMT sont montrées sur la figure III.29.

Les résultats d'ATG montrent clairement l'amélioration de la stabilité thermique du P (MMA /St) lors de l'addition de l'organoargile ODA-MMT et cette amélioration augmente avec l'augmentation des teneurs massique en organoargile. L'ajout de l'argile dans la matrice polymère montre dans la plupart des cas des améliorations des propriétés thermiques des matériaux nanocomposites. Ceci traduit donc que les nanocomposites sont thermiquement plus stables que le polymère vierge. La stabilité thermique des matériaux polymères est normalement mesurée par la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et en déterminant leur température de dégradation. En général, les feuillets d'argile possèdent des propriétés barrières importantes, y compris le transport thermique et de masse, qui protègent les polymères du feu et rendent les produits dégradés lors de la décomposition difficiles à se volatiliser [35].



**Figure III.29 :** Thermogrammes ATG qui représente des pertes de masse des nanocomposites P(MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.

Le tableau III.2 résume la température à laquelle se produit une dégradation de 10% ( $T_{0.1}$ ), 50% ( $T_{0.5}$ ) en poids et la température au taux de dégradation maximal ( $T_{max}$ ) pour le polymère P(MMA/St) pur et les nanocomposites P(MMA/St)/OMMT à des teneurs en organoargile de 1, 3, et 7%.

La température de début de décomposition, mesurée à  $T_{0.1}$ , pour le nanocomposite contenant 1% en poids d'OMMT est de 6 °C inférieur par rapport au polymère P (MMA/St) pur (figure III.30.a). Le comportement thermique de nanocomposite P (MMA/St) 1% s'améliore avec l'augmentation de la température, comme le montre l'amélioration comparable de  $T_{0.5}$ , la température à laquelle se produit une dégradation de 50%, d'où la température mesurée pour le nanocomposite est supérieure de 3 °C par rapport au polymère P(MMA/St) pur (figure III.30.b).

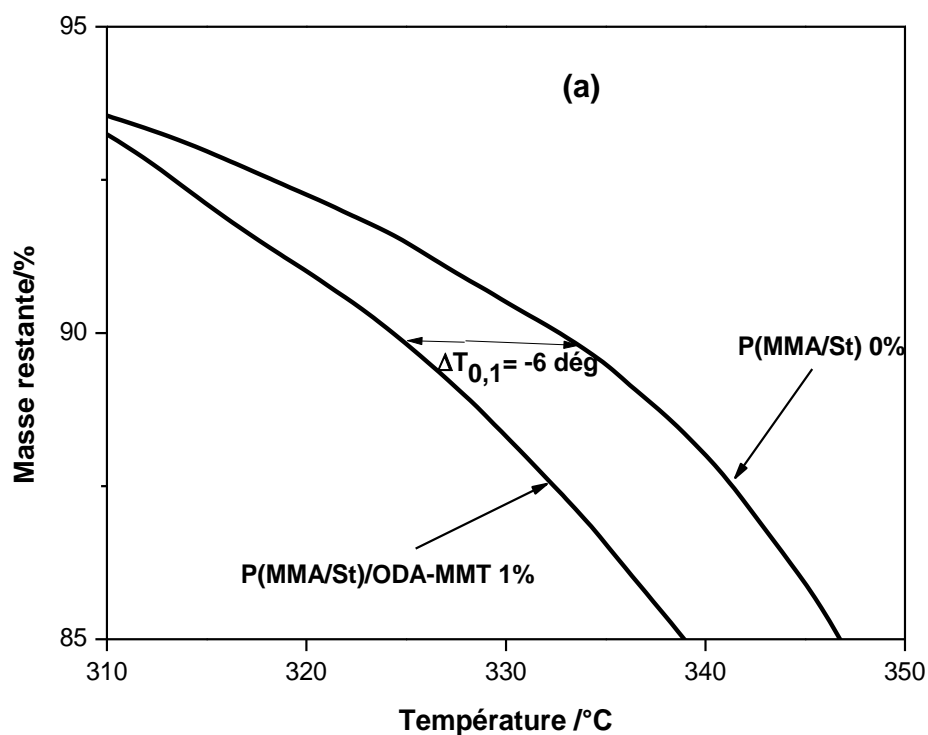
**Tableau III.2 :** Résultats ATG de nanocomposite (PMMA/St) pur et (PMMA/St)/ OMMT contenant 1% en poids d'OMMT.

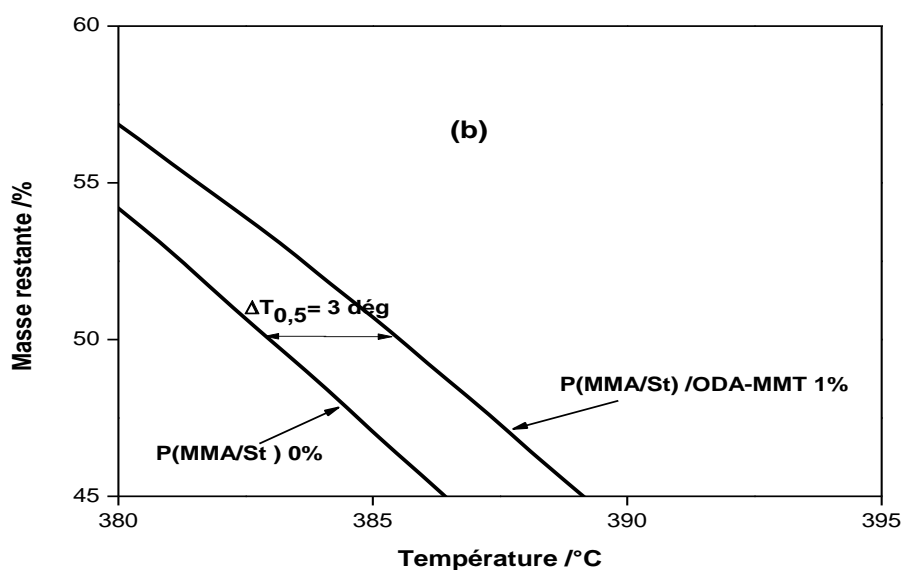
Matériaux	T <sub>0.1</sub> (°C)	T <sub>0.5</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	M (%)
P(MMA/St) pur	332	382	425	0
nanocomposite P(MMA/St)/ OMMT 1% en OMMT	325	385	441,5	8

**T<sub>0.1</sub> et T<sub>0.5</sub> :** sont respectivement la température de perte de masse de 10 et 50%.

**T<sub>max</sub> :** la température correspondant à la perte de masse maximale pour les nanocomposites.

**M :** la masse des résidus nonvolatiles (MMT) mesurés à haute température.





**Figure III.30 :** Thermogrammes ATG des nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT 0 et 1% sous l'échelle : T; 310-350 °C, masse restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 380-395 °C, masse restante ; 45-60% (b).

La température de début de décomposition, mesurée en  $T_{0,1}$ , pour le nanocomposite contenant 3% en poids d'OMMT est supérieure de 20 °C par rapport au copolymère P(MMA/St) pur (figure III.31.a).

Ce comportement thermique est maintenu tout au long de la décomposition organique du polymère (l'amélioration de la température de dégradation est légèrement augmentée avec l'augmentation de la température), comme le montre l'amélioration comparable de  $T_{0,5}$ , la température à laquelle se produit une dégradation de 50%, d'où la température mesurée pour le nanocomposite est supérieure de 24 °C par rapport au polymère P (MMA/St) pur (figure III.31.b).

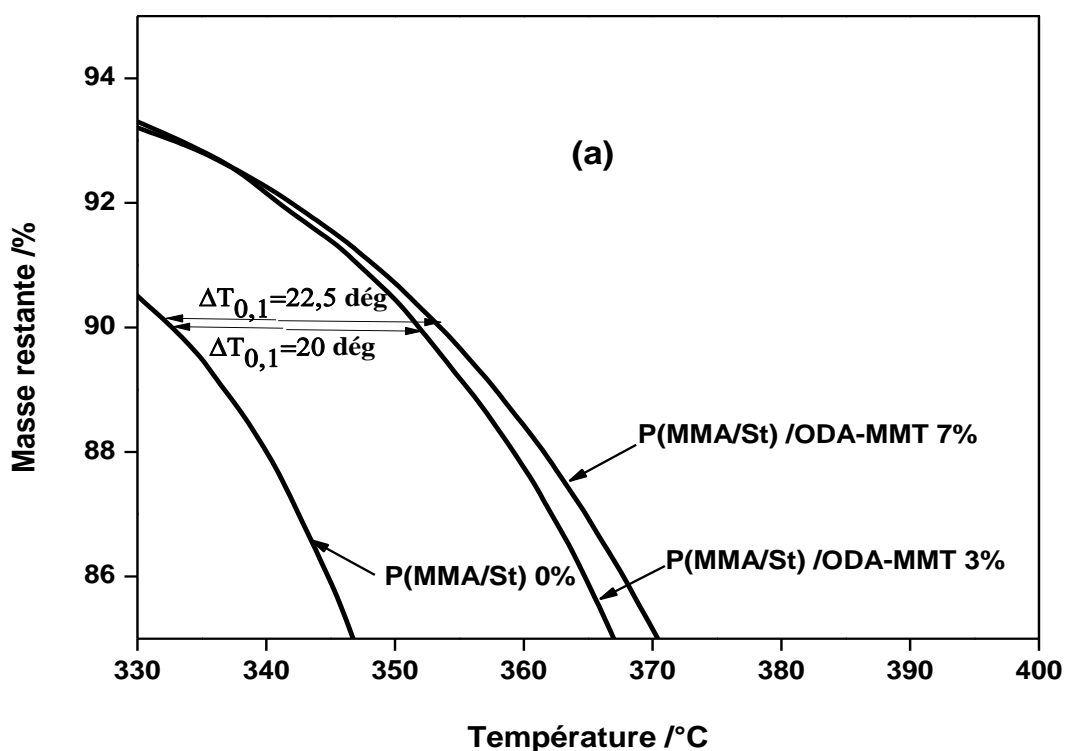
**Tableau III.3 :** Résultats ATG de nanocomposite (PMMA/St) pur et (PMMA/St)/ ODA-MMT 3%.

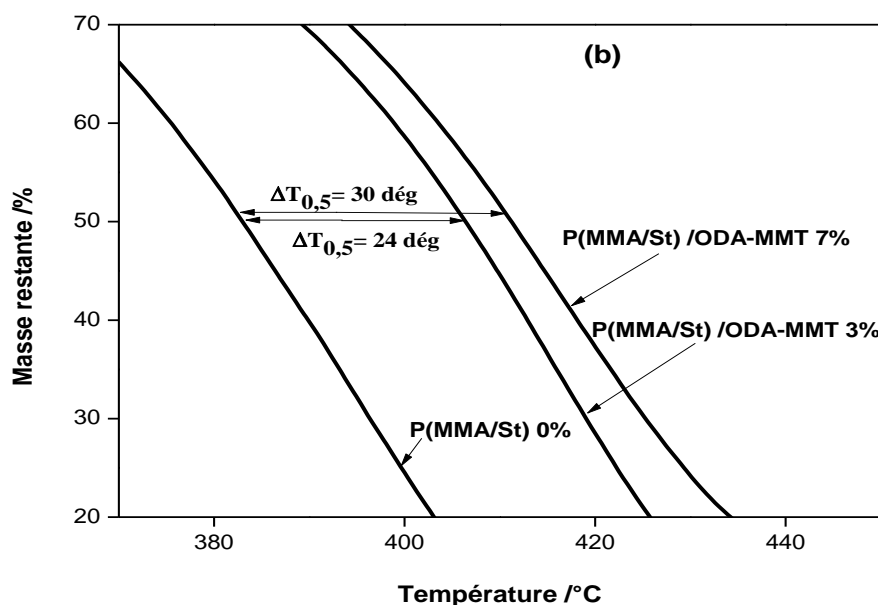
Matériaux	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	M (%)
P(MMA/St) pur	332	382	425	0
nanocomposite P(MMA/St)/ ODA-MMT 3%	352	406,2	441,5	10

Pour le nanocomposite P (MMA/St)/OMMT à un teneur en organoargile de 7%, la température de début de décomposition, mesurée en  $T_{0,1}$ , pour le nanocomposite contenant 7% d'ODA-MMT est supérieure de 22,5 °C par rapport au polymère P (MMA/St) pur (Figure III.31.a).

Ce comportement thermique est largement maintenu tout au long de la décomposition organique du polymère (l'amélioration de la température de dégradation est augmentée avec l'augmentation de la température), comme le montre l'amélioration comparable de  $T_{0,5}$ , la température à laquelle se produit une dégradation de 50%, d'où la température mesurée pour le nanocomposite est supérieure de 30 °C par rapport au polymère P (MMA/St) pur (figure III.31.b).

l'amélioration du comportement thermique des nanocomposites polymère–argile par rapport aux polymères vierges s'explique d'une part, par la formation de charbon (à partir de l'argile) qui agit comme barrière contre le transport de masse et comme isolant entre le polymère et la zone superficielle où la décomposition du polymère a lieu et d'autre part, par la restriction de la décomposition thermique des portions de polymères localisées dans les galeries de l'argile.



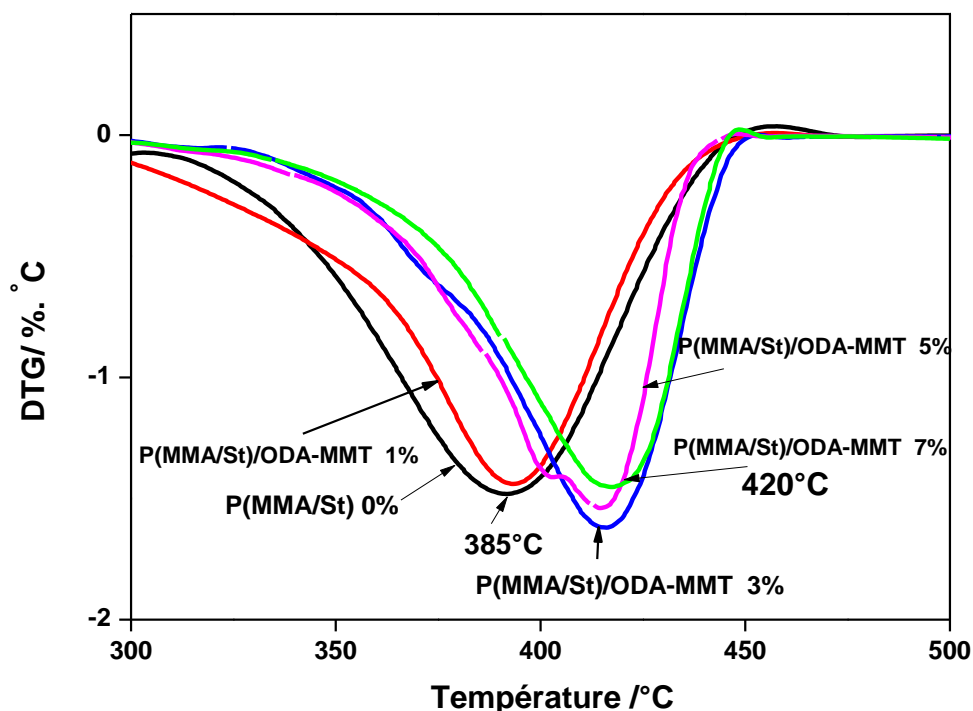


**Figure III.31 :** Thermogrammes ATG des nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT 0, 3 et 7% sous l'échelle : T; 330-400 °C, masse restante ; 85-95% (a), et l'échelle : T; 370-420 °C, masse restante ; 20-70% (b).

**Tableau III.4 :** Résultats ATG de nanocomposite P (MMA/St) pur et P(MMA/St)/ ODA-MMT 7%.

Matériaux	T <sub>0.1</sub> (°C)	T <sub>0.5</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	M (%)
P (MMA/St) pur	332	382	425	0
nanocomposite P(MMA/St)/ ODA-MMT 7%	354,5	412	441,5	21

La figure III.32 qui représente la dérivée des courbes ATG montre que le nanocomposite P(MMA/St) avec 7% en ODA-MMT donne la plus grande amélioration de la stabilité thermique (une amélioration de 35 °C par rapport au polymère pur).



**Figure III.32 :** Les courbes DTG de nanocomposite P (MMA/St) avec différents teneurs massique d'ODA-MMT.

### III.2.2.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes ATD de polymère P (MMA/St) pur, P (MMA/St)/ODA-MMT 1, 3, 5 et 7 % ont été représentés dans la figure III.33. Le P (MMA/St) pur et les nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT avec différentes teneurs massiques ont révélé une dégradation endothermique en deux étapes au cours du processus global de décomposition. La première étape est un peu remarquable observée autour de 65 °C, représentent la déshydratation du partie hydrophile de P (MMA/St) pur et des nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT. Dans la seconde étape observée entre 404 et 418 °C, cette dégradation endothermique est due à la dégradation du squelette du polymère P (MMA/St). Le comportement thermique du nanocomposite P(MMA/St)/ODA-MMT dans l'atmosphère N<sub>2</sub> indique que l'ajout de ODA-MMT retarde la décomposition thermique du polymère.

La transition vitreuse et l'enthalpie de la relaxation sont deux majeures transitions dans les polymères amorphes. Ils sont liés aux changements de qualité et de propriétés physiques des

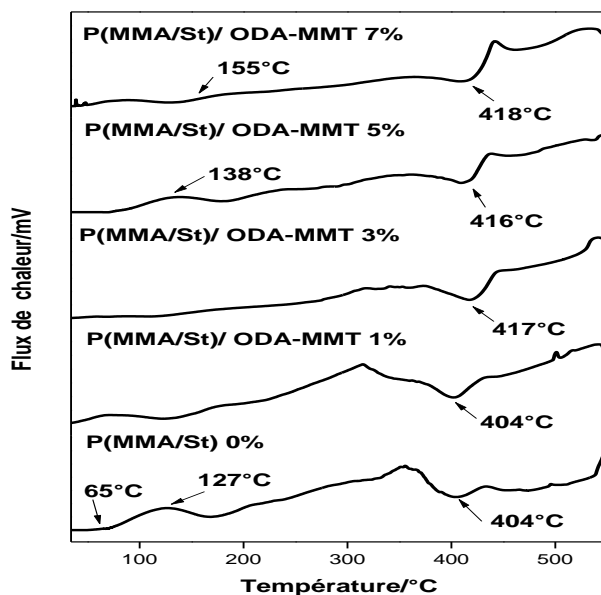
produits vitreux pendant le stockage. L'enthalpie de la relaxation est une transition de matériaux vitreux amorphes vieilliss physiquement qui se sont graduellement détendus vers un équilibre lorsqu'ils sont stockés en dessous de sa température de transition vitreuse [36].

Les résultats de l'ATD montrent que la copolymérisation de styrène St avec méthyle méthacrylate MMA conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), elle passe de  $109\text{ }^\circ\text{C}$  (PMMA) à  $127\text{ }^\circ\text{C}$  (P (MMA/St)).

Les résultats de l'ATD montrent également que la présence de l'organo-argile (ODA-MMT) augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite P (MMA/St) / ODA-MMT.

Les résultats obtenus confirment que la présence d'ODA-MMT dans le nanocomposite restreint le mouvement des chaînes segmentaires de polymère [32]. En outre, le chargement ODA-MMT peut être considéré comme une phase minérale, et par conséquent l'état caoutchouteux du matériau diminue.

On constate que la température de transition vitreuse  $T_g$  passe de  $127\text{ }^\circ\text{C}$  (P (MMA/St) pur) à  $138\text{ }^\circ\text{C}$  pour un teneur en ODA-MMT dans le polymère de 5% et atteint à  $155\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de 7% en organoargile.

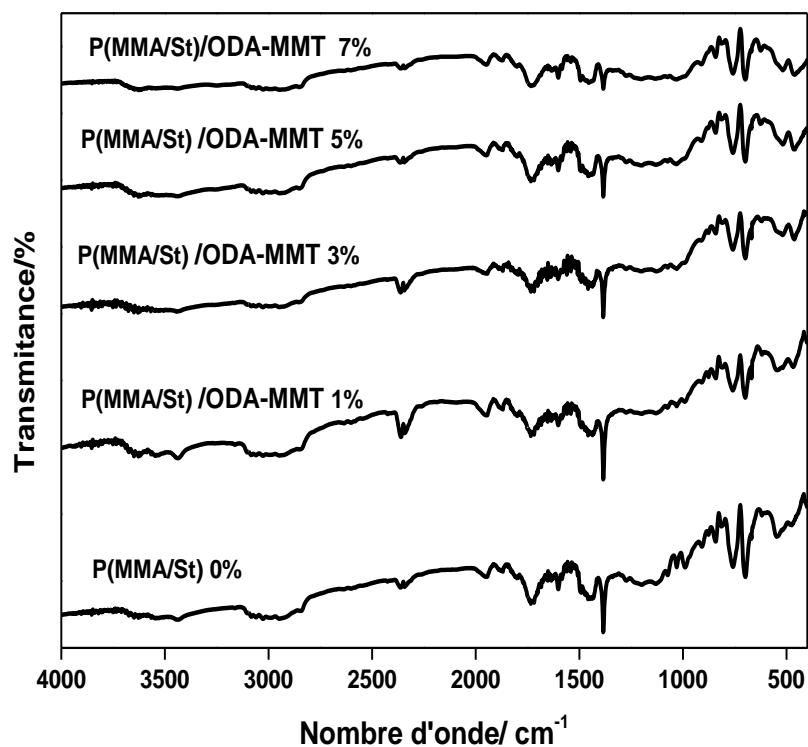


**Figure III.33** : Courbes ATD des nanocomposites P(MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT en fonction de la température sous flux d'azote.

### III.2.2.4. Résultats d'IRTF

La figure III.34 montre les spectres IRTF de P (PMMA/St) pur et nanocomposites P (PMMA/St)/ODA-MMT avec différentes teneurs massiques en organoargile.

Pour le copolymère pur, ses principaux pics caractéristiques sont : un pic étroit autour de  $1610\text{ cm}^{-1}$  attribué à vibration d'élongation des groupements vinyle, deux bandes vers  $3028$  et  $3064\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à des vibrations d'élongation des groupements C-H aromatiques. Autre pic vers  $760\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations de déformation des groupements C-H aromatiques. La bande vers  $1732\text{ cm}^{-1}$  et correspond aux vibrations d'élongation de fonction d'ester, un pic faible vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation de groupement C-O d'ester. Pour les nanocomposites P (MMA/St)/ODA-MMT, nous avons constaté l'apparition des pics liés à l'organoargile (ODA-MMT). Ces pics sont mieux remarquable avec l'augmentation des teneurs en organoargile comme ;  $3619\text{ cm}^{-1}$  (O-H d'argile),  $2840\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  d'alkyl ammonium), la bande large vers  $1040\text{ cm}^{-1}$  (dû à la vibration d'élongation du groupement Si-O-Si du Silicate).



**Figure III.34 :** Spectres IRTF des nanocomposites P (MMA/St) 0, 1, 3, 5 et 7% en ODA-MMT.

### III.2.3. Conclusion

Dans cette deuxième étape, nous avons élaboré des nanocomposites par incorporation d'organogile élaboré précédemment dans la première étape (la MMT intercalée par octadécyl ammonium ODA-MMT) dans les matrices polymères (poly méthyle méthacrylate PMMA et copolymère P (MMA/St)) par la méthode de polymérisation in-situ sous atmosphère d'azote. Nous avons varié les teneurs massiques en ODA-MMT dans le polymère de 1 à 7%.

Pour les nanocomposites P(MMA)/ODA-MMT, nous avons remarqué qu'une coexistence de structures intercalées et délaminées a été observée par diffraction des rayons X (DRX). La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'organoargile (ODA-MMT) est bien dispersé dans la matrice poly méthyle méthacrylate PMMA. L'analyse thermo gravimétrique (ATG) a montré que l'incorporation d'organoargile dans le polymère améliore la stabilité thermique des composites PMMA pur. Une augmentation de la teneur massique en ODA-MMT montre une augmentation remarquable de la stabilité thermique.

Les résultats de l'ATD montrent que l'incorporation d'ODA-MMT augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite P MMA/ ODA-MMT.

Le poly méthyle méthacrylate PMMA se décompose complètement à  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , pour le stabiliser thermiquement, le styrène St est co-polymérisé avec le méthyle méthacrylate MMA sachant que le polystyrène PS plus stable (se décompose à  $435\text{ }^\circ\text{C}$ ) que le poly méthyle méthacrylate PMMA.

Le copolymère obtenu représente une stabilité thermique mieux que le PMMA. Pour encore stabiliser le copolymère, ODA-MMT avec différentes teneurs massiques (1, 3, 5, et 7%) sont incorporés. Les résultats de caractérisation obtenue par ATG et DTG montrent une amélioration de la stabilité thermique de nanocomposite en fonction de l'augmentation de ces teneurs. La teneur 7 % donne la plus grande amélioration de la stabilité thermique. Les résultats d'ATD montrent également que l'organo-argile (ODA-MMT) augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite P (MMA/St) / ODA-MMT. La  $T_g$  (température vitreuse) passe de  $127\text{ }^\circ\text{C}$  pour le copolymère pur P (MMA/St) à  $138\text{ }^\circ\text{C}$  pour un teneur en ODA-MMT dans le polymère de 5% et atteint  $155\text{ }^\circ\text{C}$  à 7 % en organoargile.

### Références bibliographiques

1. Zoukrami F. Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques mécaniques et microscopiques des polymères chargés avec l'interface et la taille des particules. Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS de Sétif. 2009.
2. Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges .2003.
3. Ding C, Demin J, He H, Guo B, Hong H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and the properties of polypropylene. *Polymer Testing*. 2005; 24:94-100.
4. Liao L, Lv G, Cai D, Wu L. The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite. *Appl. Clay sci.* 2016; 119: 82-6.
5. Zawrah MF, Khttab RM, Saad EM, Gado RA. Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. *Spectrochim Acta. Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2014; 122: 616-23.
6. Hu Z, He G, Liu Y, Dong C, Wu X, Zhao W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2013; 75-76:134-35.
7. Xiao W, Zhan M, Li Z. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites. *Materials and Design*. 2003; 24: 455-62.
8. Tabtiang A, Lumlong S, Venables RA. The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composite. *Europ Polym J.* 2000; 36: 2559-68.
9. Liu W, Liu H, Zheng W, Lu J. Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil (I). Structural influence of chloroacetanilide herbicide for their adsorption on soils and its components. *J Environ Sci.* 2001;13: 37-45.
10. El-Nahhal Y, Nir S, Serban C, Rabinovitz O, Rubin B. Organoclay formulation of acetochlor for reduced movement in soil. *J Agric Food Chem.* 2001; 49: 5364-71.
11. Liu W, Gan J, Yates SR, Influence of herbicide structure, clay acidity and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. *J Agric Food Chem.* 2002; 50: 4003-8.
12. Tomic ZP, Asanin DP, Durovic-Pejcev R, Dordevic A, Makreski P. Adsorption of acetochlor herbicide on inorganic and organic modified bentonite monitored by midinfrared spectroscopy and batch adsorption. *Spectrosc Lett.* 2015; 48: 685-90.

13. Elkhalfah A, Maitra S, Bustam MA, Murugesan T. Thermogravimetric analysis of different molar mass ammonium cations intercalated different cationic forms of montmorillonite. *J Therm Anal Calorim.* 2012; 110: 765–71.
14. Xi Y, Martens W, He H, Frost RL. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *J Therm Anal Calorim.* 2005; 81: 91–97.
15. Zhou Q, Frost RL, He H, Xi Y. Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay, the XRD and TG study. *J Colloid Interface Sci.* 2007; 307: 50–55.
16. He H, Ding Z, Zhu J, Yuan P, Xi Y, Yang D, Frost LR. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 2005; 53:287–93.
17. Zidelkheir B, Abdelgoad M. Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite, X-ray diffraction and thermal analysis. *J Therm Anal Cal.* 2008; 94: 181-87.
18. Onal M, Sarikaya Y. Thermal analysis of some organo clays. *J Therm Anal Cal.* 2008;91: 261-5.
19. Xi Y, Frost R, He H, Klopogge T, Bostrom Y. Modification of Wyoming Montmorillonite Surfaces Using a Cationic Surfactant. *Langmuir.* 2005; 21: 8675-80.
20. Xi F, Zhou Q, Frost R, He H. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *J Colloid Interface Sci.* 2007; 311: 347-53.
21. He H, Duchet J, Gerard JF. Influence of cationic surfactant removal on the thermal stability of organoclays. *J Colloid Interface Sci.* 2006; 295: 202-8.
22. Yariv S, Kahr G, Rub A. Thermal analysis of the adsorption of rhodamine 6G by smectite minerals. *Thermochim Acta.* 1988; 135: 299-306.
23. Wang MS, Pinnavaia TJ. Clay reinforced Nanocomposites. *Chem Mater.* 1994; 6:2216.
24. Pinnavaia TJ. Sealant method of epoxy resin clay composites. *Science.* 1983; 220:365.
25. Alexandros K, Nikolaidis, Dimitris S, Achilias, George P. Karayannidis, Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50:571–579.
26. Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem. B.* 1999; 103:8087-8092.

27. Xu YJ, Brittain WJ, Xue CC, Eby R K. Effect of clay type on morphology and thermal stability of pmma-clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method. *Polymer*.2004; 45: 3735-3746.
28. Blumstein A. Thermal degradation of the inserted polymer. *J Polym Sci Part A*. 1965; 3: 2665–2672.
29. Lerari D, Peeterbroeck S, Benali S, Benaboura A ,Dubois P. Use of a new natural clay to produce poly(methyl methacrylate)-based nanocomposites. *Polymer International*. 2009; 59:71-77.
30. Meneghetti P, Qutubuddin S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2006; 442:74-77.
31. Sahoo PK, Samal R. Fire retardancy and biodegradability of poly (methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*. 2007; 92:1700-1707.
32. Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Gasegawa N, Usuki A. Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Macromolecules*. 2002; 35:2042–2049.
33. Bhanvase BA, Pinjari DV, Gogate PR, Sonawane SH, Pandit AB. Synthesis of exfoliated poly (styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization, *Chemical Engineering Journal*. 2012 ;181– 182 :770– 778
34. Zidelkheir B, Boudjemaa S, Abdel-Goad M, Djellouli B. Preparation and Characterization of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by Melt Intercalative Compounding. *Iranian Polymer Journal*. 2006; 15:645-653.
35. Advani S G. Processing and properties of nanocomposites. *World Scientific Pub*.2007.
36. Hyun JH, Kyung SW, Seung TL. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydrate polymer*. 2004; 55:9-15.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

A la fin de cette thèse, nous avons essayé de résumer brièvement les principales conclusions atteintes. Les idées pour les futurs travaux, et les problèmes potentiels prévus ont été désignés.

La première étape de cette étude consistait à modifier la surface du matériau argileux afin d'obtenir une certaine compatibilisation ou attraction avec les polymères étudiés (poly méthyle méthacrylate PMMA et poly méthyle méthacrylate PMMA copolymérisé avec poly styrène ; P (MMA/St)) en utilisant un surfactant (alkyl ammonium) comme agent de compatibilisation entre le polymère et la montmorillonite MMT. Parmi les trois argiles étudiées nous avons choisi la montmorillonite de maghnia en raison de son grand espace interfolier (résultats confirmé par DRX)

Trois agents de compatibilisations qui sont des sels d'alkylamines (ammoniums) ont été réagis avec cette argile. La montmorillonite sodique fractionnée a été intercalée avec les surfactants cités précédemment par échange cationique conduit à une augmentation de l'espace interfolier (résultat confirmé par les diffractogrammes des rayons X (DRX)).

La montmorillonite intercalée par l'alkylammonium quaternaire (HDTACI-MMT,  $d_{001} = 22,12 \text{ \AA}$ ) révèle la plus grande distance interfoliaire que celle modifiée par l'alkylammonium primaire (ODA-MMT,  $d_{001} = 20,92 \text{ \AA}$ ) et l'alkylammonium tertiaire (DHDA-MMT,  $d_{001} = 19,15 \text{ \AA}$ ).

Les spectrogrammes IRTF indiquent la présence des différents surfactants dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Les études thermogravimétriques (TG) ont montré que la décomposition thermique de la montmorillonite modifiée se produit en trois étapes et une meilleure stabilité thermique de (HDTACI-MMT) que (ODA-MMT) et (DHDA-MMT) ont été constatées.

La surface de l'argile après la modification est plus protubérante ayant une plus grande valeur de RMS, confirmée par AFM. Cette modification de surface peut être interprétée par l'état hydrophobe des organo-argiles, ce qui conduit à une structure dure et rigide.

Les résultats précédents accentuent l'importance de l'alkylammonium dans le processus de modification de la montmorillonite naturelle et ont des implications importantes pour toute tentative d'incorporation des particules d'organomontmorillonite dans la préparation des polymères nanocomposites.

La deuxième étape de cette étude consistait à utiliser les organomontmorillonites élaborés dans la synthèse des nanocomposites de poly méthyle méthacrylate PMMA et

## Conclusion générale

---

copolymère méthyle méthacrylate/styrène. Nous avons sélectionné l'un de ces organomontmorillonites élaborés ; c'est la montmorillonite intercalée par octadécyl ammonium (ODA-MMT).

Nous avons élaboré des nanocomposites PMMA/ODA-MMT à différentes teneurs massiques en organoargile par polymérisation in-situ sous atmosphère d'azote. Les échantillons élaborés sont caractérisés par DRX, MEB, TG (ATG et DTG), ATD et IRTF. Une coexistence de nanocomposites intercalés et délaminés a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'organoargile (ODA-MMT) est bien dispersé dans la matrice poly méthyle méthacrylate PMMA et qu'aucune microstructure des PMMA/ODA-MMT n'a été formée (absence des polymères conventionnels ou microcomposites). L'analyse thermo gravimétrique (ATG) a montré que les nanocomposites PMMA/ODA-MMT présentent une meilleure stabilité thermique par rapport au PMMA pur attribué à l'interaction des feuillets de l'organoargile (ODA-MMT) avec le polymère conduisant à l'amélioration de la réticulation.

Une augmentation de la teneur massique en ODA-MMT montre une augmentation remarquable de la stabilité thermique. Nous avons trouvé que le nanocomposite PMMA/ODA-MMT à 3 % a donné la plus grande amélioration de la stabilité thermique. Les résultats de l'ATD montrent que la présence de l'organo-argile (ODA-MMT) augmente la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du nanocomposite P MMA/ ODA-MMT.

La température de transition vitreuse T<sub>g</sub> passe de 109 °C (P MMA pur) à 161 °C pour un teneur en ODA-MMT dans le polymère de 1% et atteint à 170 °C en présence de 3 % en organoargile.

Le poly méthyle méthacrylate PMMA se décompose complètement à 360 °C, pour le stabiliser thermiquement, le styrène St est co-polymérisé avec le méthyle méthacrylate MMA sachant que le polystyrène PS est plus stable (se décompose à 435 °C) que le poly méthyle méthacrylate PMMA.

Le copolymère obtenu représente une stabilité thermique mieux que le PMMA ; qui se décompose à 385 °C. Pour encore stabiliser le copolymère, ODA-MMT avec différentes teneurs massiques (1, 3, 5, et 7%) sont incorporés. Les résultats de caractérisation obtenue par ATG et DTG montrent une amélioration de la stabilité thermique de nanocomposite. Une augmentation de la teneur massique en ODA-MMT montre une augmentation remarquable de la stabilité thermique. Nous avons trouvé que le nanocomposite PMMA/ODA-MMT à 7 % a donné la plus grande amélioration de la stabilité thermique. Les résultats de l'ATD montrent

## Conclusion générale

---

que la copolymérisation de styrène St avec le méthyle méthacrylate MMA conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), elle passe de  $109\text{ }^\circ\text{C}$  (PMMA) à  $127\text{ }^\circ\text{C}$  (P (MMA/St)). Les résultats d'ATD montrent également que la présence de l'organoargile (ODA-MMT) augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite P (MMA/St) / ODA-MMT. La  $T_g$  passe de  $127\text{ }^\circ\text{C}$  pour le copolymère pur P (MMA/St) à  $138\text{ }^\circ\text{C}$  pour une teneur en ODA-MMT dans le polymère de 5% et atteint à  $155\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de 7 % en organoargile.

Ces propriétés améliorées sont atteintes à des teneurs inférieures en organoargile (inférieure ou égale à 7% en poids) par rapport à celle des renforts conventionnelle. Pour ces raisons, les nanocomposites polymères/organoargile sont beaucoup plus légers que les composites conventionnels et les rendent compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques.

Enfin, le fait que les nanocomposites polymères/organoargile présentent une amélioration des diverses propriétés du matériau à très faible teneur en organoargile, nous pouvons appliquer ces nanocomposites dans le domaine plastiques et composites.

Il est prévu d'élargir cette étude au sein de l'université Mohamed Boudiaf de M'Sila par le biais de recherches portant entre autres sur les thèmes suivants:

- Incorporation des restes organoargiles élaborés (DHDA-MMT et HDTACI-MMT) dans les matrices polymères (PMMA et P (MMA/St)).
- Elaboration d'autres organoargiles (ex ; organovermiculite) et l'utilisation dans la préparation des nanocomposites PMMA et P (MMA/St).

تمت مفاعلة أملاح الالكيل امونيوم مع المونتوريونيت الصوديومي المجزأ . الفراغ بين طبقات المونتوريونيت الصوديومي المجزأ المتحصل عليه بواسطة الأشعة السينية ازدادت قيمته بعد إدخال شوارد الالكيل امونيوم . أطيف الأشعة تحت الحمراء بينت وجود مختلف المؤثرات السطحية في الفراغ بين طبقات المونتوريونيت . التحليل الحراري بين ان التفكك الحراري للطين المعالج يتم في ثلاث مراحل . بالنسبة للمورفولوجيات السطحية التي تم فحصها بواسطة مجهر القوة الذرية، ازداد متوسط خشونة سطح المونتوريونيت (RMS) بعد تفاعله مع مختلف المؤثرات السطحية . المونتوريونيت المدخل عليه اوكتديسيل امونيوم (ODA-MMT) تم اختياره في تحضير مركبات النانو . تم تحضير مركبات النانو بولي ميثيل ميثاكريلات PMMA عن طريق البلمرة في الموقع . بالإضافة إلى ذلك فقد لوحظ أن هناك مركبات النانو مدخلة ومقسرة وذلك بواسطة الأشعة السينية . الوصف بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB) بين أن الطين العضوي مشنت بالكامل في مصفوفة البولي ميثيل ميثاكريلات . التحليل الحراري الكتلتي (ATG) والتحليل الحراري التفاضلي (ATD) بينوا ان مركبات النانو بولي ميثيل ميثاكريلات مع الطين العضوي لديه استقرار حراري أفضل من البولييمير الحر. التحليل الحراري التفاضلي بين أن الطين العضوي رفع من درجة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) لمركبات النانو. السستيران تمت بلمرته مع الميثيل ميثاكريلات MMA عن طريق البلمرة في الموقع . الكوبوليمير الناتج لديه استقرار حراري أفضل من PMMA. دمج الطين العضوي في مصفوفة الكوبوليمير حسن من الاستقرار الحراري لمركبات النانو وهذا التحسين يزداد مع زيادة النسب الكتلية للطين العضوي . الطين العضوي بتركيز 7% يعطي أفضل استقرار حراري.

**الكلمات المفتاحية :** المونتوريونيت ، التداخل ، الكيل امونيوم، الأشعة السينية، الفراغ بين الطبقات، مركبات النانو، البلمرة.

## Abstract

Various alkyl-amines (ammoniums) salts were reacted with fractionated sodic montmorillonite. The interlayer  $d_{001}$ -spacing obtained by (XRD) of FNa-MMT was increased after the alkylammonium cations intercalation. The FTIR spectrograms indicate the presence of the different surfactant agents in the montmorillonite interlayer space. Thermogravimetric analysis (TG) reveals that the thermal decomposition of the modified montmorillonite occurs in three steps. For the surface morphologies examined by Atomic Force Microscopy (AFM), the measured Root-Mean-Square (RMS) roughness was increased after the reaction of the FNa-MMT ( $<2\mu\text{m}$ ) with the different surfactants. The montmorillonite intercalated by octadecylammonium (ODA-MMT) was selected for nanocomposites preparation. Poly (methylmethacrylate) nanocomposite was prepared via in-situ emulsion polymerization. Moreover, a co-existence of intercalated and delaminated nanocomposite was characterized by (XRD). Characterization by scanning electron microscope (SEM) shows that the organoclay is completely dispersed in the poly (methyl methacrylate) PMMA matrix. Thermal gravimetric analysis (TGA), showed that the nanocomposite exhibited better thermal stability than pristine PMMA. Differential thermal analysis (DTA) shows that the organo-clay increases the glass transition temperature ( $T_g$ ) of nanocomposite. Styrene is copolymerized with methyl methacrylate MMA by in situ emulsion polymerization. The obtained copolymer represents a better thermal stability than PMMA. The incorporation of organoclay into the copolymer matrix P (MMA / St) improves the thermal stability of nanocomposite, this improvement is accentuated with increasing of the ODA-MMT mass contents. ODA-MMT at 7% gives better thermal stability. This incorporation also increases the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the nanocomposite.

**Keywords:** Montmorillonite, Intercalation, Alkyl ammonium, X-ray diffraction, Interlayer space, nanocomposites, copolymerisation.

## Résumé

Divers sels d'alkylammoniums ont été réagis avec la montmorillonite sodique fractionnée. L'espace  $d_{001}$  de FNa-MMT obtenu par (DRX) a été augmenté après l'intercalation des cations alkylammonium. Les spectrogrammes IRTF indiquent la présence des différents tensioactifs dans l'espace interfolier de la montmorillonite. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que la décomposition thermique de l'organomontmorillonite se produit en trois étapes. Pour les morphologies de surface examinées par microscopie à force atomique (MFA), la rugosité moyenne de surface (RMS) a été augmentée après la modification du FNa-MMT. La montmorillonite intercalée par octadécylammonium (ODA-MMT) a été sélectionnée pour la préparation des nanocomposites. Le nanocomposite poly (méthyle méthacrylate) a été préparé par polymérisation in situ. En outre, une coexistence de nanocomposites intercalés et délaminés a été caractérisée par (DRX). La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'organoargile est complètement dispersé dans la matrice poly méthyle méthacrylate PMMA. L'analyse thermique gravimétrique (ATG), et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont montré que le nanocomposite présente une meilleure stabilité thermique du PMMA pur. L'analyse thermique différentielle (ATD) montre que l'organo-argile augmente la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite. Le styrène est copolymérisé avec le méthyle méthacrylate MMA par polymérisation in-situ. Le copolymère obtenu représente une stabilité thermique mieux que PMMA. L'incorporation d'organoargile dans la matrice copolymère P (MMA/St) améliore la stabilité thermique de nanocomposite, cette amélioration est accentué avec l'augmentation des teneurs massiques en ODA-MMT. ODA-MMT à 7% donne une meilleure stabilité thermique. Cette incorporation augmente également la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du nanocomposite.

**Mots clés :** Montmorillonite, Intercalation, Alkyl ammonium, diffraction des rayons X, l'espace interfolier, nanocomposites, copolymérisation.